

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**“CARACTERIZAÇÕES ISOTÓPICAS E  
PERCENTUAIS DE MATERIAL PARTICULADO  
RESPIRÁVEL E DE MATERIAIS FONTES AFINS  
DA CIDADE DE SANTIAGO DO CHILE USANDO  
Pb, Sr e Nd COMO TRAÇADORES NATURAIS”.**

**Mercedes Diaz Vergara**

Orientador: Prof. Dr. Koji Kawashita

**TESE DE DOUTORAMENTO**

**Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica**

**SÃO PAULO  
2001**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**CARACTERIZAÇÕES ISOTÓPICAS E PERCENTUAIS  
DE MATERIAL PARTICULADO RESPIRÁVEL E DE  
MATERIAIS FONTES AFINS DA CIDADE DE  
SANTIAGO DO CHILE USANDO Pb, Sr E Nd COMO  
TRAÇADORES NATURAIS**

**MERCEDES DÍAZ VERGARA**

Orientador: Prof. Dr. Koji Kawashita

**TESE DE DOUTORAMENTO**



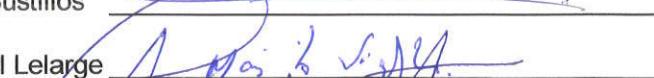
**COMISSÃO JULGADORA**

Nome  
Presidente: Prof. Dr. Koji Kawashita

Assinatura



Examinadores: Prof. Dr. José Oscar William Vega Bustillos  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Lidia Medeiros Vignol Lelarge  
Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto  
Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani



**SÃO PAULO  
2001**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Caracterizações Isotópicas e Percentuais de Material  
Particulado Respirável e de Materiais Fontes Afins da  
Cidade de Santiago do Chile Usando Pb, Sr e Nd como  
Traçadores Naturais.

MERCEDES DÍAZ VERGARA

Orientador: Prof. Dr. Koji Kawashita



TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

São Paulo  
2001

DEDALUS - Acervo - IGC



30900008514

*A meu esposo, Luis, que tolerou minhas ausências.  
Pelo amor, apoio e companheirismo.*

*A meus maravilhosos filhos Marko, Leonidas e  
Eduardo, pela ternura.*

*A meus pais, pela dedicação e sacrifício.*

## Errata

⇒ Bibliografia referida no texto que deve ser anexada na listagem de "Referências Bibliográficas":

- Basei, M., Siga,O., Sato, K., Sproesser,W. (1995) *A metodologia Urânio-Chumbo na Universidade de São Paulo. Princípios Metodológicos. Aplicações e resultados obtidos.* An. Acad. Bras.Ci., 67 (2)
- Doe,B.R., Zartman, R.E.(1979) *Plumbotectonics. The phanerozoic.* In H.L. Barnes ed., *Geochemistry of hidrothermal ore deposits*, 2nd ed., Holt,Rinehart and Winston. New York.
- Erels, Y., Veron, A., Halicz, L (1997) *Tracing the sources of antropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios.* Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 4495-4505.
- Faure, G. (1986) *Principles of isotope geology.* John Wiley. New York.
- Mukasa, S.B., Tilton, G.R. (1984) *Lead isotope sistematics in batholithic rock of western and coastal cordilleras, Peru.* In R.S. Harmon and B.A. Barreiro eds., *Andean Magmatism, Chemical and isotopic constraints.* Chiva Geology series, Nantwith, Cheshire, England.
- Prendez, M., Ortiz, J.L., Cortés, E. Cassorla,V. (1984) *Elemental composition of airborne particulate matter from Santiago City, Chile, 1976.* J. Air Pollut. Control Ass. 34, 54-56.
- Rojas, C.M., Artaxo, P., Van Grieken, R.G.(1990) *Aerosol in Santiago de Chile: a study using receptor modeling with x-ray fluorescense and single particle analysis.* Atmos. Environ. 24B, 227-241.
- Tatsumoto, M., Patterson, C.C. (1963) *Concentration of common lead in some atlantic and mediterranean waters and in snow.* Nature, 199, 350-352.
- Steinmann, M., Stille,P. (1997) *Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil.* Applied Geochemistry, Vol.12, 607-623.
- Trier, A. (1984) *Observations on inhalable atmospheric particulates in Santiago, Chile.* J. Aerosol. Sci. 15, 419-421.
- Trier, A., Silva, C. (1987) *Inhalable matter in a semi-arid climate: the case of Santiago de Chile.* Atmos. Environ. 21B 977-983.
- Zartman, R.E., Doe, B.R. (1981) *Plumbotectonics- The model.* Tectonophysics 75,135-162.

⇒ A Tabela 2.1 deve ser corregida segundo a descrição:

Página	Diz:	Deve dizer:
16	0797M / Fina / $0,00209 \pm 0,00106$	0797D / Fina / $0,00209 \pm 0,00106$

⇒ Na Tabela 4.1 devem ser trocados os signos (=) por (±) segundo a descrição:

Página	Diz:	Deve dizer:
59	Gasolina 91 / $1,1\ 05=0,007$ / $2,152=0,003$	Gasolina 91 / $1,105 \pm 0,007$ / $2,152 \pm 0,003$
	Gasolina 96 / $1,1\ 14=0,006$ / $2,145=0,002$	Gasolina 96 / $1,114 \pm 0,006$ / $2,145 \pm 0,002$
	sem chumbo / $1,126=017$ / $2,126=0,015$	Sem chumbo / $1,126 \pm 0,017$ / $2,126 \pm 0,015$

⇒ Na Tabela 4.2 devem ser trocados os signos (±) por (-) segundo a descrição:

Página	Diz:	Deve dizer:
59	Brasil e Argentina / $1.141 - 1.184$ / $2,416 \pm 2.442$ / $17,77 - 18.57$	Brasil e Argentina / $1.141 - 1.184$ / $2,416 - 2.442$ / $17,77 - 18.57$
	México/ $1.188 - 1.197$ / $2,452 \pm 2.463$ / $18,46 \pm 18.73$	México/ $1.188 - 1.197$ / $2,452 - 2,463$ / $18,46 - 18.73$
	Chile/ $1,063 \pm 1,094$ / $2,337 \pm 2,373$ / $16,46 \pm 17,13$	Chile/ $1,063 - 1,094$ / $2,337 - 2,373$ / $16,46 - 17,13$
	África/ $1,067 \pm 1,090$ / $2,340 \pm 2.358$ / $16,53 \pm 16.99$	África/ $1,067 - 1,090$ / $2,340 - 2,358$ / $16,53 - 16.99$
	Austrália e Nova Zelândia (1994-1995) / $1,060 \pm 1,193$ / $2,324 \pm 2.445$ / $16,08 - 18.54$	Austrália e Nova Zelândia (1994-1995) / $1,060 - 1,193$ / $2,324 - 2.445$ / $16,08 - 18.54$
	Austrália e Nova Zelândia (1997) / $1,072 \pm 1,112$ / $2,342 \pm 2.398$ / $16,55 \pm 17.36$	Austrália e Nova Zelândia (1997) / $1,072 - 1,112$ / $2,342 - 2.398$ / $16,55 - 17.36$

⇒ O número da figura deve ser trocado segundo a descrição:

Página	Diz:	Deve dizer:
79	Figura 4.5. Diagrama de ...	Figura 4.4. Diagrama de ...

⇒ As figuras citadas no texto devem ser corrigidas segundo a descrição:

Página	Diz:	Deve dizer:
73	(fig. 4.2)	(fig.4.1)
75	(Fig. 4.3A)	(Fig.4.2.A)
77	(fig.4.3.B)	(fig.4.2.B)
78	(figura 4.4)	(figura 4.3)
81	na figura 4.3	nas figuras 4.2 e 4.3
82	no diagrama 4.8	no diagrama 4.7
82	na figura 3.1	na figura 3.2

⇒ Na tabela 4.13

Página	Diz:	Deve dizer:
80	0297	0297M

⇒ Pag. 102. Tabela 2.1 do anexo “Elementos Mayores de Sedimentos dos Rios Mapocho, Zanjon de la Aguada, Maipo e San Francisco”, na linha que corresponde a amostra Z-7, diz:

Z-7	7,49	-373,0	7,42	12,3	51,99	12,47	7,70	1,39	1,09	0,14	11,10	0,76
-----	------	--------	------	------	-------	-------	------	------	------	------	-------	------

Deve dizer:

Z-7	6,47	192,3	7,13	226,5	51,99	14,02	7,01	1,46	1,03	0,13	9,53	0,37
-----	------	-------	------	-------	-------	-------	------	------	------	------	------	------

⇒ Devem ser corrigidos os seguintes erros de digitação:

Página	Diz:	Deve dizer:
i	cidade	cidades
i	acumulo	acúmulo
i	evidenciam	evidencia
ii	micas	mica
ii	caracteristicas	características
iii	Razoess	razões
iii	foram	foi
iii, vii, 3, 38, 45, 53	a	à
iii	levadas	levados
iii	alinhadas	alinhados
vii	varias	várias
viii, 49, 66	analises	análises
viii	analise	análises
viii	auxilio	auxílio
viii	de	do
xi	analise químico	análise química
xi	ISÓTOPOS DE SR, ND E Pb ...	ISÓTOPOS DE Sr,Nd e Pb ...
xi	Modelo de Stacey e Kramer	Modelo de Stacey e Kramer
xiii	gerados	geradas
xiv	correlação	correlação
xiv	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
xiv, xv	Analise morfológico	Análise morfológica
xiv	mostra	amostra
xv	particulas	Partículas
xv	Analise qualitativo	Análise qualitativa
xv	Media	Média
xvi	Chumbode Mineração	Chumbo de Mineração
1	Sevicio	Servicio
1	monitoração	Monitoramento
1	testemunho	Testemunhos
2	estudada	estudado
6	influencias	influências
7	conhecida como "ilha térmica"	conhecido como "ilha térmica"
8	numeroso	numerosos

Página	Diz:	Deve dizer:
11	2.500 m o 3.000 m	2.500 m ou 3.000 m
11	as	às
15	do mês	no mês
23	Amostra 240697D	Amostra 240696D
25	permite	permitem
25	constituir-se-ia	constituir-se-ia
25	cumprimento	comprimento
26-27	anáise	análise
31	varias	várias
32	varia	variava
33	ions	íons
36	varão	Verão
36	1987	1997
36	transito	trânsito
38	a	as
38	o mesmo	as mesmas
38	estagio	estágio
38	a erosão	à erosão
39	adequado	adequada
39-42	figuras 3.2 e 3.3	imagens 3.2 e 3.3
40-41	analise qualitativo por MEV	análise qualitativa porMEV
42	correpondem a analise	correspondem a análise
42	São Paulo	São Paulo
42	aluminio	alumínio
42	electrons e distancia	Eléctrons e distância
42	detetado	Detectadas
43	pudessem no vácuo	Pudessem afetar o vácuo
44	(Warner, 1988B)	(Warnech, 1988 B)
45	à	a
45	analisado	citado
46	acides	acidez
47	localização das amostra	localização das amostras
48	Reagidas por	levadas á
48	análise químicas	análises químicas
49	referencia	referência
50	SiO <sub>2</sub> é definido	SiO <sub>2</sub> é definido
50	situado	situada
50	No anexo 2, página 5, é.....	No anexo 2, é....
52	inicio	início
53	a valor 1	do valor 1,
53	e a dificuldade	e à dificuldade
55	analise química por espectrometria...	análise química por espectrometria...
57	têm	tem
57	Os isótopos certos...	Os isótopos de certos....
57, 61, 63	historia	história

Página	Diz:	Deve dizer:
57	Chumbo, é um.....	Chumbo é um....
58	A espectrometria de massas....	A spectrometria de massa.....
58	devida...	devido
59Tab.4.2	Composições Isotópicas No....	Composições Isotópicas nos aerossóis No....
60	isotópicamente	isotopicamente
63	refletem	reflete
63-64	estagio	estágio
64	tambémde	também de
64	produzem	produz
65	gerados	geradas
66	coletados	coletadas
66	analisadas	analizados
68	pesquisa	pesquisas
68	achan-se	acham-se
68	Universidade Federal de Rio Grande do Sul	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
69	arrango	arranjo
73	cretássicas	Cretácicas
73	rápidaamente	rapidamente
73	aterro sanitario	aterro sanitário
74	$^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$	$^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$
80	Estimações	Estimativas
82	das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
87	àquилас	Àquelas
87	pH poral	pH intersticial
87	condições química de acidez	condições químicas de acidez
88	Em estas	Nestas

# **Caracterizações Isotópicas e Percentuais de Material Particulado Respirável e de Materiais Fontes Afins da Cidade de Santiago do Chile Usando Pb, Sr e Nd como Traçadores Naturais.**

## **RESUMO**

Este estudo aborda o tema da contaminação atmosférica sob o ponto de vista da Geologia Ambiental. Envolve a aplicação de metodologias usadas normalmente na pesquisa geoquímica e geoquímica isotópica na caracterização do material particulado respirável urbano de Santiago do Chile.

Santiago é uma das cidades de maior nível de contaminação do ar devido às condições geográficas e climáticas peculiares, sendo bastante acentuado nos meses de outono e inverno.

Estudadas, por gravimetria, as frações finas (menor que  $2,5 \mu\text{m}$ ) e grossas ( $2,5 \mu\text{m} - 10 \mu\text{m}$ ) dos aerossóis da cidade de Santiago nas diferentes estações do ano, observou-se que a fração fina aumenta de forma significativa no inverno, principalmente no centro da cidade.

As condições de pouca ventilação favorecem o acúmulo dos contaminantes. O estudo mineralógico por difração de raios X em amostras obtidas pela técnica de amostragem Hi-vol em diferentes pontos da cidade, evidenciam a heterogeneidade da composição mineralógica dos aerossóis

aguçada pela falta de sistemas meteorológicos de grande escala nos fluxos de ar.

Foi constatada a presença de sericita, anfibólio, gesso, quartzo, feldspato potássico, micas plagioclásio, piroxênio e argilas (caolinita e montmorillonita) e vidro vulcânico na fração respirável da atmosfera.

O material particulado de Santiago apresenta características próprias de aerossol continental, como era esperado inicialmente, com composição mineralógica características de áreas vulcânicas.

A caracterização morfológica das partículas por Microscopia Eletrônica de Varredura permitiu estabelecer a presença de formas cristalinas, aglomerados e partículas esféricas. As formas cristalinas são de origem geológica e apresentam-se com parâmetros cristalográficos bem definidos. Os aglomerados formados por matéria orgânica e partículas minerais sub-micrométricas provêm da combustão veicular, enquanto as formas esféricas são produto da atividade metalúrgica.

A totalidade dos dados isotópicos de Pb quando plotados em um diagrama  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , revelam duas retas: uma reta de mistura de duas fontes; um dos componentes seriam os sedimentos, representando a contribuição da crosta à contaminação, enquanto a outra fonte, seriam os combustíveis fósseis; A outra reta sugere uma correlação linear entre as rochas e os sedimentos.

O material particulado respirável mostrou razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre 17,097 - 17,915, 15,341 - 15,591, 36,578 - 37,817 respectivamente.

As razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  dos sedimentos flutuou entre 18,410 - 18,690, 15,450 - 15,700 e 38,060 -38,840 respectivamente.

O valor médio das razões  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  das gasolinhas foram 16,515, 15,275 e 35,818 respectivamente.

As razões isotópicas  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  dos aerossóis respiráveis alinham-se na reta de mistura, entre as duas fontes definidas, posicionando variavelmente segundo as estações do ano. Cálculos percentuais da contribuição das fontes de contaminação podem ser avaliados com base nos segmentos representativos.

Os aerossóis de Santiago mostram razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre 0,70558 e 0,70640 enquanto as razões isotópicas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  variam entre 0,51229 e 0,51262. A amplitude destas variações seriam consignadas a atividade antropogênica.

Os valores das razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de rochas vulcânicas e plutônicas, quando levadas ao diagrama de correlação isotópica Nd-Sr, ficam alinhadas com a Linha de Evolução manto, da mesma forma que os sedimentos MCh-01 do Rio Mapocho e Z-01 do Zanjón de la Aguada.

As razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  das outras amostras de sedimentos dos rios Maipo, Mapocho e Zanjón de la Aguada quando colocadas no diagrama de correlação Nd-Sr mostraram dois padrões. As razões isotópicas dos rios Mapocho e Maipo são aproximadamente colineares a Linha de Evolução do Manto. Duas amostras do Zanjón de la Aguada, Z-05 e Z-10 mostraram um desvio deste padrão, atribuído à contaminação antropogênica.

## **ABSTRACT**

This study is an approach to atmospheric contamination from the point of view of environmental geology. It involves applications of methodologies normally used in geochemistry and isotopic geochemistry research. The principal objective is the characterization of urban respirable airborne particles of Santiago-Chile.

Santiago is one of the most contaminated cities due to geographical and climatic conditions especially during the autumn and winter months.

Fine fractions (smaller than  $2.5\mu\text{m}$ ) and coarse fractions ( $2.5\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$ ) of aerosols of different seasons of the year were gravimetrically studied. It was observed that the fine fraction increases significantly in the winter, especially downtown.

Insufficient ventilation favours accumulation of the pollutants. A mineralogical study using x-ray diffractometry in samples collected by the high-volume technique, in different sites of the City, shows the heterogeneity of the mineralogical composition aggravated by the absence of large-scale meteorological systems of airflow.

Sericite, amphibole, gypsum, quartz, K-feldspar, micas, plagioclase, pyroxene and clay (caolinite and montmorillonite) were detected in the respirable airborne fraction.

The particulate airborne material of Santiago has the typical characteristics of a continental aerosol, as initially anticipated, with the mineralogical composition of volcanic areas.

Morphological characterization done by Scanning Electron Microscopy showed the presence of three groups of particles: crystalline and spherical and agglomerate particles.

The crystalline shapes are originated in geologic sources and have perfectly defined crystallographic parameters. The agglomerated shapes are formed by organic material and submicrometrical mineral particles derived from combustion of fossil fuel and the spherical shapes are products of metallurgical activities. Some of them could be associated with wear of motors-cars.

Isotopic results plotted in a  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  diagram, define two straight lines, one is a two component mixing line, one component being the sediments that represent the crustal contribution and other, a contribution from fossil fuel. The second straight line suggests a linear correlation of lead evolution of regional rocks and sediments.

The airborne particles showed isotopic ratios  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  between 17,097 - 17,915, 15,341 - 15,591, 36,578 - 37,817 respectively.

The mean values of the isotopic ratios  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  of petrol are 16,515, 15,275 and 35,818 respectively.

The isotopic ratios  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  of sediments were 18,410 - 18,690, 15,450 - 15,700 e 38,060 - 38,840 respectively.

The  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios of respirable aerosols align on a straight mixing line, according to the season. The calculations for the proportionate contribution of each source are based in the proportionality on the straight line and its segments.

Aerosols of Santiago were characterized by  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios between 0,70558 and 0,70640. The  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios fluctuated between 0,51226 and 0,51229. These wide fluctuations could be assigned to the antropogenic activities.

Regional volcanic and plutonic rocks plotted in a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  versus  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  diagram, align with the Mantle Array together with the sediments samples Mch-01 (Mapocho River) and Z-1 ( Zanjón de la Aguada River)

When  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of sediments are plotted they show two patterns. The Mapocho River and Maipo River sediments isotopic ratios align with the Mantle Array. The isotopic ratios from Zanjón de la Aguada Z-05 e Z-10 samples deviate from this pattern as a result of antropogenic contamination.

## **AGRADECIMENTOS**

A realização deste trabalho foi possível graças ao estímulo e colaboração de muitas pessoas e de varias Instituições.

Inicialmente gostaria agradecer ao Professor Dr. Koji Kawashita pela oportunidade de poder realizar a idéia sugerida de estudar a aplicação na ciência ambiental dos isótopos utilizados historicamente na geologia isotópica. Agradeço pelo estímulo, interesse e valiosa orientação em cada momento.

Agradeço outrossim:

Ao Professor Carlos Roeschmann, chefe de Laboratórios do Servicio Nacional de Geología y Minería del Ministerio de Minería de Chile (Sernageomin) pelo apoio dispensado colocando o laboratório limpo de Santiago a disposição desta pesquisa e pela confiança constantemente expressada.

Aos Professores Dr., Miguel Basei e Dr. Ian Mc Reath pela valiosa colaboração e orientação prestada

Ao Engenheiro Ignacio Olaeta, do Sistema Estatal de Vigilancia de la Calidad del Aire do Servicio de Salud de la Región Metropolitana subordinada ao Ministerio de Salud de Chile , pelo apoio com amostras do sistema de monitoramento do ar de

Santiago e sua valiosa orientação. Também a Yolanda Silva por sua colaboração disposição em esclarecer as dúvidas.

Aos geólogos do Sernageomin, Dra. Eugenia Fonseca pelo constante apoio e ajuda na interpretação das análises de raios x de aerossóis; a José Luis Antinao e Daniel Sellés, pelo auxílio na coleta de amostras geológicas e interpretação dos dados obtidos.

Ao Dr. Ing. Rodolfo Mannheim C. por acreditar na importância das amostras de material particulado do ar de Santiago e permitir realizar as análise de microscopia eletrônica de varredura nos Laboratórios do Departamento de Metalurgia da Facultad de Ingeniería da Universidad de Santiago. A Gladys Olivares a infinita ajuda prestada nas análises por MEV.

Ao Professor Dr. Farid Chemale Jr. por ter propiciado as análises de isotópicas de Chumbo no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal de Rio Grande do Sul.

Ao Dr. Kei Sato do Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências (CPGeo) pelas análises de Espectrometria de Massa dos isótopos de Sr e Nd.

A Carmen Espejo e Felipe Yoma, Chefes dos Laboratórios Químicos do Sernageomin, pelo constante apoio e solidariedade.

A Isaac Jamil Sayeg pela paciência de obter resultados do MEV.

A toda a turma do CPGeo, Liliane Petronilho, Solange Lucena de Souza, Dra. Izabel Ramos Ruiz, Elen e Ivone Sonoki, Artur T. Onoe, Walter Sproesser e Luís Paulo Barbosa Riveiro pela amizade, companheirismo e constante apoio, e em especial a Vera Luzia Miranda S. Pereira pela disposição e cordial ajuda.

## ÍNDICE

	Pag.
<b>RESUMO.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>iv</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>vii</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1     Objetivos.....	4
1.2     Características Meteorológicas da Cidade de Santiago.....	5
1.3     Contexto Geológico-Geomorfológico da Área de Estudo.....	8
<b>CAPÍTULO II. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E MINERALÓGICA DO MATERIAL PARTICULADO DO AR E SUA DISTRIBUÇÃO NA CIDADE DE SANTIAGO.....</b>	<b>12</b>
2.1     Amostragem.....	15
2.1.1 Amostragem Dicotômica.....	15
2.1.2 Amostragem de Alto Volume.....	21
2.2     Caracterização das amostras.....	23
2.2.1 Caracterização da Fração Grossa da Amostra 240697D.....	23
2.2.2 Caracterização da Fração Fina da Amostra 240697D.....	27
2.3     Distribuição do Material Particulado Na Cidade De Santiago.....	32
<b>CAPÍTULO III. CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE MATERIAL PARTICULADO....</b>	<b>36</b>
3.1     Fontes Antropogênicas de Aerossóis.....	38
3.2     Fontes Naturais de Aerossóis.....	43
3.2.1 Fontes de Origem Geológica.....	43
3.2.2 Fontes Biogênicas de Material Particulado.....	44
3.2.3 Reações de Fase Gasosa como Fonte de Material Particulado.....	45
3.3     Caracterização Química do material particulado proveniente dos solos da Cidade de Santiago.....	45

3.3.1	Amostragem e Procedimentos de Laboratório.....	46
	Análise Químico de Elementos Maiores e Pesados e Terras	
3.3.2	Raras.....	48
3.2.3	Avaliação da Contaminação dos Sedimentos dos Rios Mapocho, Maipo e Zanjón de la Aguada Utilizando SiO <sub>2</sub> e Nd como Traçadores.....	49
<b>CAPÍTULO IV. ISÓTOPOS DE SR, ND e Pb APLICADOS À CARACTERIZAÇÃO DOS AERROSSÓIS e das FONTES de CONTAMINAÇÃO.....</b>		57
4.1	Geoquímica do Estrôncio.....	60
4.2	Geoquímica do Neodímio.....	61
4.3	Geoquímica do Chumbo.....	62
4.3.1	Modelo de Holmes-Houtermans ou Modelo de Estágio Simples.....	63
4.3.2	Modelo de Stancey e Kramer ou Modelo de Duplo Estágio.....	64
4.3.3	Modelo Dinâmico de Evolução de Chumbo. Plumbotectônica.....	64
4.4	Análises Isotópicas de Amostras.....	66
4.4.1	Análises Isotópicas de Sr e Nd.....	66
4.4.2	Análises Isotópicas de Pb.....	68
4.5	Discussão dos Resultados das Analises Isotópicas.....	73
4.5.1	Análises Isotópicas de Sr e Nd.....	73
4.5.2	Análises Isotópicas de Pb.....	75
4.5.2.1	Contaminação no ar da Cidade de Santiago.....	78
4.5.2.2	Contaminação nos sedimentos da Bacia de Santiago.....	82
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSÕES.....</b>		84
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>		90
<b>ANEXOS</b>		
ANEXO 1. Particulado coletado em amostradores dicotômicos Durante Outubro de 1996, Fevereiro, Maio e Julho de 1997.....		95

ANEXO 2 Elementos Maiores, Pesados e Terras Raras de Sedimentos dos Rios Mapocho, Maipo, Zanjón de la Aguada e San Francisco Fatores de Enriquecimento e exemplo de Cálculo.....	100
ANEXO 3 Ataque Químico para Analises Isotópicas e Procedimentos Químicos para Separação de Pb, Sr e Nd por Troca Iônica.....	109
ANEXO 4 Análises Isotópicas de Pb. NBS-982 com VG-Sector (UFRGS).....	115

## ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1.1	Mapa Geológico da Região Metropolitana. Santiago do Chile. (Sellés, 2000).....	10
Figura 2.1	Sistema estatal de vigilância da qualidade do ar da Região Metropolitana de Santiago.....	13
Figura 2.2.	Grau de penetração no organismo das partículas respiráveis em função do tamanho das partículas.....	14
Figura 2.3	Aerossóis amostrados no mês de outubro nas Estações D (Parque O'Higgins) e M (Estação Móvel).....	17
Figura 2.4	Aerossóis amostrados no Mês de fevereiro nas estações D (Parque O'Higgins) e M (Estação Móvel).....	18
Figura 2.5	Aerossóis amostrado no Mês de maio nas Estações D (Parque O'Higgins) e M (Estação Móvel).....	19
Figura 2.6	Aerossóis amostrados no mês de julho nas Estações D (Parque O'Higgins) e M (Estação Móvel).....	20
Figura 2.7	Sistema De Amostragem De Alto Volume Pm 10. Modelo Accu-Vol Ip-10.....	22

Figura 2.8	Analise químico da fração grossa da amostra 240696. (MEV).....	24
Figura 2.9	Analise de elementos químicos maiores da partícula A da amostra 240696D (MEV).....	26
Figura 2.10	Analise de elementos químicos maiores da partícula B da amostra 240696D (MEV).....	26
Figura 2.11	Análise de elementos químicos maiores da fração fina da amostra 240696D. (MEV).....	28
Figura 2.12	Análise de elementos químicos maiores da fração fina da amostra 240696D com tratamento de Acetona (MEV).....	29
Figura 2.13	Análise química da partícula arredondada da imagem 2.7. (MEV).....	31
Figura 2.14	Difratograma da amostra 131096C que corresponde à amostragem da Estação Cerrillos (DRX).....	34
Figura 2.15	Difratograma da amostra 131096LP que corresponde à amostragem da Estação La Pintana (DRX).....	34
Figura 2.16	Difratograma da amostra 131096-O que corresponde à amostragem da Estação 18 (Ossa) (DRX).....	35
Figura 3.1	Aportes de aerossol ao ar de Santiago a) partículas finas e b) partículas grossas (extraído de Rojas et al., 1990).....	37
Figura 3.2	Mapa de localização das amostras.....	47
Figura 3.3	Fatores de Enriquecimento do Pb, Cr e Cu em Relação ao SIO <sub>2</sub> . Dos Rios Mapocho, Zanjón de la Aguada e Maipo.....	52
Figura 3.4	Fatores de Enriquecimento do Pb, Cr e Cu em Relação ao Nd. Curvas de evolução gerados pelo Modelo plumbotectônico para manto(A), orogênese (B), Crosta superior que contribui à orogênese (C) e crosta inferior que contribui à orogênese (D). (Zartman e Doe, 1981) .....	55

Figura 4.1	Diagrama de correlação das razões isotópicas $143\text{Nd}/144\text{Nd}$ versus $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ de sedimentos dos rios Mapocho, Zanjón de la Aguada e Maipo (●) e amostras de aerossóis (◆) e amostras de rochas(□).....	74
Figura 4.2	Diagrama de correlação de amostras ambientais, sedimentos e rochas da cidade de Santiago. Diagrama A: Correlação das razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}^{208}$ . Diagrama B: correlação das razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}.....$	76
Figura 4.3	Diagrama de correlação de amostras ambientais da cidade de Santiago das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{207}.....$	77
Figura 4.4	Diagrama de mistura de aerossóis da cidade de Santiago.....	79
Figura 4.5	Sistema de dois componentes: gasolina e sedimentos.....	79
Figura 4.6	Razões isotópicas de frações finas e grossas obtidas com amostrador dicotômico. Diagrama A: Estação M. Diagrama B: Estação D.....	81
Figura 4.7	Diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{207}$ de correlação de sedimentos dos rios da cidade de Santiago.....	82

## ÍNDICE DAS IMAGENS

Imagen 2.1.	Analise morfológico da fração grossa da amostra 240696D (x 5000).(MEV).....	24
Imagen 2.2	Analise morfológico da fração grossa da mostra 240696D (MEV)....	26
Imagen 2.3	Análise morfológico da fração fina da amostra 240696D. (x2000) (MEV).....	28
Imagen 2.4	Análise morfológico da fração fina da amostra 240796D (x 75) com tratamento de acetona. (MEV).....	29

Imagen 2.5	Análise morfológico da partícula arredondada (x 1.000) (MEV).....	30
Imagen 2.6	Análise morfológico de detalhe da partícula arredondada da imagem 2.5 (x7.500 )(MEV).....	30
Imagen 2.7	Análise morfológico de detalhe da partícula arredondada da imagem 2.6 (x 10.000)(MEV).....	30
Imagen 2.8	Análise morfológico da amostra 230796 da Estação 18 num filtro PM10 (x 7500)(MEV).....	33
Imagen 3.1	Particulas amostradas no escapamento de carro com motor a gasolina com chumbo tetraetila como aditivo. (Analise qualitativo por Mev) .....	40
Imagen 3.2	Partículas amostradas no escapamento de carro com motor a diesel catalizado. (Analise qualitativo por Mev).....	41
Imagen 3.3	Partículas de forma esférica detectado no escapamento dos carros. (Análise qualitativo por MEV).....	42

## ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 2.1	Media Da Massa Do Material Particulado Retido Nos Filtros Da Amostragem Dicotômica.....	16
Tabela 3.1.	Fatores de Enriquecimento em Relação ao Si pela Contaminação em Elementos Pesados dos Sedimentos dos Rios Mapocho,Zanjón de la Aguada, Maipo e San Francisco.....	51
Tabela 3.2.	Fatores de Enriquecimento em Relação ao Nd pela Contaminação em Elementos Pesados dos Sedimentos dos Rios Mapocho, Zanjón de la Aguada, Maipo e San Francisco.....	54
Tabela 4.1	Composições isotópicas em gasolinas da Cidade de Jerusalém (1995) (Erel et als.,1997).....	59
Tabela 4.2	Resumo dos resultados obtidos para composições isotópicas no hemisfério sul (Bollhöfer e Rosman, 2000).....	59

Tabela 4.3	Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de Amostras de Ar Urbano de Santiago correspondentes a Primavera, Verão, Outono e Inverno. Estações de monitoramento D (Centro da Cidade) e M Santiago-Leste.....	67
Tabela 4.4	Razões isotópicas de Sr e Nd de Sedimentos de Rios.....	67
Tabela 4.5	Razões isotópicas de Sr e Nd de Rochas.....	67
Tabela 4.6	Razões Isotópicas de Sr e Nd de Mineralização de Cobre.....	68
Tabela 4.7	Dados Analíticos de Chumbo Amostras de Ar Urbano de Santiago de Primavera, Verão, Outono e Inverno . Estações de Monitoramento D (Centro da Cidade) e M ( Santiago-Leste).....	70
Tabela 4.8	Dados analíticos de Chumbo de Mineração de Cobre da Cidade de Santiago.....	70
Tabela 4.9	Razões isotópicas de Chumbo de Sedimentos de Rios de Santiago de Chile.....	71
Tabela 4.10	Dados Analíticos de Chumbo de Rochas da Cidade de Santiago.....	72
Tabela 4.11	Dados analíticos de Pó de Construção da Cidade de Santiago.....	72
Tabela 4.12	Dados Analíticos de Amostras de Fontes Móveis de Contaminação da Cidade de Santiago.....	72
Tabela 4.13	Estimações de Contaminação Percentual da Cidade de Santiago nas Estações de Monitoramento D e M.....	80

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

A Cidade de Santiago, no Chile, apresenta um dos maiores níveis de contaminação do ar no mundo. Por isso, existe, atualmente, no país uma grande preocupação em avaliar as fontes poluentes do ar.

A *Comisión Nacional del Medio Ambiente da Região Metropolitana* (CONAMA-RM) é a encarregada da definição e implementação dos planos de descontaminação do ar, de desenvolver medidas de emergência para o controle dos eventos de alta contaminação e do processamento das informações sobre os níveis de contaminação e sobre as fontes emissoras existentes.

A maior parte das informações é gerada pelo *Sevicio de Salud del Medio Ambiente* (SESMA), através de sua rede de monitoração automática de qualidade do ar e meteorologia e de seu programa de controle de emissões de fontes fixas e pela *Secretaría de Transporte Urbano* (SECTRA).

Numerosos trabalhos tratam da contaminação no planeta. As geleiras são testemunho que a distribuição do Pb nos diferentes ambientes tem sido dramaticamente alterada pela atividade antropogênica. Assim, como descrito por Murozumi (Murozumi et al. 1969), uma geleira da Groenlândia formada há 800 A.C. revela que a concentração de chumbo aumentou até 400 vezes nos seus gelos com um incremento acelerado desde 1800. Por outro lado, Boultron (1980) tem demonstrado que a concentração de contaminantes como Pb, Cd, Cu, Zn e Ag em amostras de gelo antártico de cerca de 100 anos, tem permanecido essencialmente a mesma. Isto confirma que a contaminação global pelo menos até 1980 era imperceptível no hemisfério sul. O tempo para mudanças nas características da

contaminação nos hemisférios é de quase um ano, no entanto, o tempo meio de residência dos aerossóis ricos em chumbo é de aproximadamente 10 dias. Portanto, não pode existir intercâmbio da contaminação entre hemisférios. (Bollhöfer e Rossmann, 2000). Na Europa ocidental, observa-se um decréscimo nas emanações de contaminantes desde 1987 (Nicolas et al, 1994) devido aos cuidados ambientais aplicados na Europa.

As fontes dominantes da contaminação antropogênica são provenientes das fundições e de aditivos da gasolina (Chow, 1965).

As partículas de origem natural, vulgarmente chamadas de pó, são originadas por processos de erosão, vulcanismo ou quaisquer outros de origem geológica e climática. A atividade antropogênica, própria das grandes cidades, origina também uma grande porcentagem de pó.

Essas partículas naturais em ambientes continentais, constituem-se não só de produtos de meteorização de rochas, erosão de solos como também por partículas biogênicas como sementes, pólen, restos de folhas etc.

Nos ambientes marinhos, a pulverização da água do mar na superfície oceânica origina gotas de soluções concentradas que ao evaporarem-se originam cristais salinos. Em ambos os casos, as partículas entram na atmosfera pela força do vento. As correntes de ar podem transportá-las até a troposfera superior onde distribuem-se homogeneousmente. Em escala global, segundo estas considerações, Junte (1963), define três tipos de padrões para aerossóis: continental, marítimo e troposférico. Os dois primeiros contêm primordialmente materiais de suas fontes.

O mecanismo de formação de aerossóis a partir da emissão de pó dos solos provocada pela erosão eólica tem sido amplamente estudada (Gillete, 1978). O produto de intemperismo das rochas que constituem os solos é geralmente

material menor que 1 mm. Pode ser movimentado pela força do vento, arrastando, fazendo rodar ou temporalmente levantando do solo. O resultado destes saltos tem efeito desgastador e modifica o tamanho das partículas a níveis micrométricos. O material particulado menor que 10  $\mu\text{m}$  corresponde a fração respirável do ar.

Os isótopos de Sr, Nd e Pb, que caracterizam diferentes tipos de rocha quanto à sua origem, idade e processos geológicos experimentados, sejam cílicos ou não, deveriam caracterizar o material particulado do ar.

O chumbo é um elemento que encontra-se associado a todos os principais eventos de contaminação antropogênica e forma parte, ainda, do material de origem natural, destacando-se como um importante traçador natural de contaminação.

## **1.1. Objetivos**

O alto conteúdo de material contaminante no ar do planeta tem preocupado autoridades de governos de todos os países do mundo. O nosso objetivo primordial foi o de utilizar novas ferramentas no estudo do meio-ambiente estabelecendo novas aplicações de metodologias, normalmente usadas na pesquisa geoquímica.

Os objetivos deste trabalho foram:

- caracterizar a fração respirável do material particulado do ar, utilizando-se isótopos radiogênicos de Sr, Nd e Pb pela primeira vez em frações finas e grossas de aerossóis;
- caracterizar e avaliar as fontes de contaminação dos aerossóis,
- estabelecer relações entre as concentrações de elementos químicos poluentes das fontes de aerossóis para se definir índices de contaminação;
- ponderar percentual da fração inorgânica respirável do material particulado considerado como fonte natural em relação a fontes antropogênicas.

A cidade de Santiago do Chile, foi escolhida nesta pesquisa por apresentar um dos maiores níveis de contaminação do mundo e pelas condições geográficas que a circunscrevem a um espaço facilmente delimitável.

## **1.2. Características Meteorológicas da Cidade de Santiago.**

A área de estudo situa-se entre 33° e 34 ° latitude sul e 70° e 71° longitude oeste. O território geográfico da região - de 15.479 Km<sup>2</sup> - está formado de 87,7% de montanhas e a área urbana da cidade ocupa só 3,3% do vale.

A cidade de Santiago situa-se na bacia do Rio Maipo e esta encaixada entre duas cadeias montanhosas: a *Cordillera de los Andes* e a *Cordillera de la Costa*, que dificultam a dispersão dos contaminantes. A Bacia tem 80 Km de eixo N-S e 35 Km de largo médio.

Os fatores meteorológicos mais importantes que influenciam o transporte e dispersão dos contaminantes na cidade de Santiago do Chile, são a temperatura do ar, a umidade atmosférica, a intensidade da radiação solar, as precipitações, a velocidade e direção do vento, o nível de turbulência presente na atmosfera e as limitações à dispersão vertical por efeito das camadas de inversão térmica.

As estações do ano apresentam-se bem definidas. As temperaturas mínimas e máximas médias no verão flutuam entre 15 e 30° C e no inverno, entre 2 e 15°C. Primavera e outono apresentam temperaturas intermediárias entre as estações extremas. As chuvas concentram-se nos meses de outono e inverno.

Devido ao predomínio das condições anticiclônicas na região, a influência dos sistemas meteorológicos de grande escala nos fluxos de ar é muito fraca. A ventilação da bacia é propiciada principalmente por um sistema de brisas de vale e montanhas geradas localmente (Ulriksen, 1993).

Em zonas de relevo pronunciado com vales e cordilheiras como na bacia de Santiago os fluxos de ar podem ser complexos. A intensidade da turbulência atmosférica depende das interações do ar com a superfície, especialmente de suas

características de rugosidade e dos mecanismos de intercâmbios de calor entre o solo e a atmosfera.

A atmosfera tem viscosidade molecular muito baixa originando movimento turbulento exceto na camada junto à superfície que ocorre com escorramento laminar. As interações entre a atmosfera e a superfície produzem diversos efeitos sobre a camada próxima a ela. A camada que mostra as influências da interação com a superfície é chamada de "camada limite atmosférica". Sua espessura varia segundo a temperatura, chegando em Santiago a alguns metros, nas noites de pouco vento, e mais de 1 Km nas tardes ensolaradas.

A dispersão vertical de contaminantes verifica-se nesta camada entre a superfície e uma altura determinada pelos fatores termodinâmicos. Durante o dia, desenvolvem-se brisas que sopram do vale para as montanhas da *Cordillera de los Andes*, observando-se maior intensidade ao final do dia. Durante a noite, o esfriamento da superfície, especialmente nas montanhas e ladeiras, produz uma camada de ar mais densa que desliza encosta abaixo, na direção dos vales. Esta brisa noturna é, em geral, mais fraca que o fluxo diurno. A camada estável originada durante a noite é desfeita desde a superfície a uma altura variável pelos processos de convecção que são iniciados pela manhã, alcançando sua maior espessura pouco depois das horas de máximo aquecimento superficial. Ao esconder-se o sol, a superfície começa a esfriar e desenvolve novamente uma camada estável noturna. O fato das brisas apresentarem direções contrárias entre o dia e a noite favorece a acumulação de contaminantes. Simultaneamente com o deslocamento e mistura de contaminantes com o ar, acontecem transformações químicas e físicas que afetam as suas composições e concentrações.

Os contaminantes emitidos nas zonas sudoeste e central são transportados em direção nordeste da cidade pelo fluxo desenvolvido durante o dia. Depois do sol se pôr, o fluxo começa a mudar de sentido, descendo ar limpo da cordilheira e levando o ar contaminado para a zona central e ocidental da cidade.

Em geral, a ocorrência de episódios de contaminação é normalmente associada a condições meteorológicas adversas, como pouca ventilação na bacia, com uma camada de mistura reduzida e ventos fracos. Nos meses de inverno, devido à menor disponibilidade de radiação solar, o fluxo de ar na bacia é mais fraco que no verão.

A presença da cidade modifica de diversas formas as condições naturais da bacia de Santiago. As construções, que alteram a rugosidade natural, a umidade disponível, o máximo aquecimento superficial do solo e o balanço de energia na superfície, dão lugar à aparição de uma camada atmosférica mais seca e quente do que nos arredores. Este aumento da temperatura na cidade é conhecida como "ilha térmica" e manifesta-se especialmente nas noites sem nuvens do inverno. Salinas (1982), constatou diferenças maiores que 10 graus entre o centro da cidade e a periferia. O efeito de ilha térmica provoca uma maior altura de camada limite sobre a cidade e, portanto, um fluxo fraco convergente na direção ao centro.

A inversão térmica caracteriza-se pela sobreposição de uma camada de ar quente a uma camada de ar frio, que sendo mais pesada, fica "aprisionada" sob o ar quente. Este fenômeno natural quando ocorre na estação fria, se manifesta próximo à superfície do solo, impedindo a formação de correntes aéreas de convecção, fazendo com que os poluentes fiquem estagnados e próximos ao solo, elevando sua concentração a níveis críticos.

Um estudo de Rutlant e Salinas (1983) mostra que 77 % dos casos analisados apresentam inversões térmicas associadas à presença do anticiclone do Pacífico, observando-se inversões térmicas muito intensas, perto da superfície com aumento da temperatura através da camada de inversão de mais de 10 graus e com base da camada situada a uma altura entre 0 e 250 m da superfície.

### 1.3. Contexto Geológico-Geomorfológico da Área de Estudo

Considera-se que o maior processo de amostragem composto (composite) da crosta ocorre durante a alteração e erosão da parte exposta das rochas e finalmente, durante o transporte e deposição dos sedimentos clásticos. No presente trabalho assume-se essa premissa, em que o processo geológico de sedimentação produz uma amostra média da crosta exposta na área estudada. Antes, Rahm (1975) considerou xistos como material de referência em estudos de material particulado atmosférico, com o argumento que a composição das argilas e do limo poderiam-se aproximar melhor à composição das substâncias dos solos que participam na formação do aerossol e que a abundância relativa dos elementos maiores no aerossol não deveria ser muito diferente da abundância relativa daqueles em solo total e da média da rocha crustal.

Os depósitos sedimentares, com uma espessura média de 300 a 400 m e máximo de 800 m (Avendaño e Araneda, 1994), são muito importantes no vale de Santiago. Estas espessas seqüências de materiais sedimentares são fluviais e aluviofluviais. A região é cruzada por numeroso rios e riachos, de orientação norte-sul e nordeste-sudoeste, dividindo-a em cordões de disposições similares.

O sistema de drenagem corresponde à parte superior da folha hidrográfica do Rio Maipo, que desemboca no Oceano Pacífico ao sul do porto de San Antonio. Os sistemas tributários principais são:

1. Parte Norte: Rios Arrayan, San Francisco, Molina constituindo mais abaixo o Rio Mapocho que atravessa a Cidade de Santiago.
2. Parte Central: Rios Olivares e Colorado, que se juntam ao Rio Maipo próximo ao povoado de San José.
3. Parte Sul-este: Rios Colina, Volcan e Yeso que se unem ao Rio Maipo na área de San Gabriel.

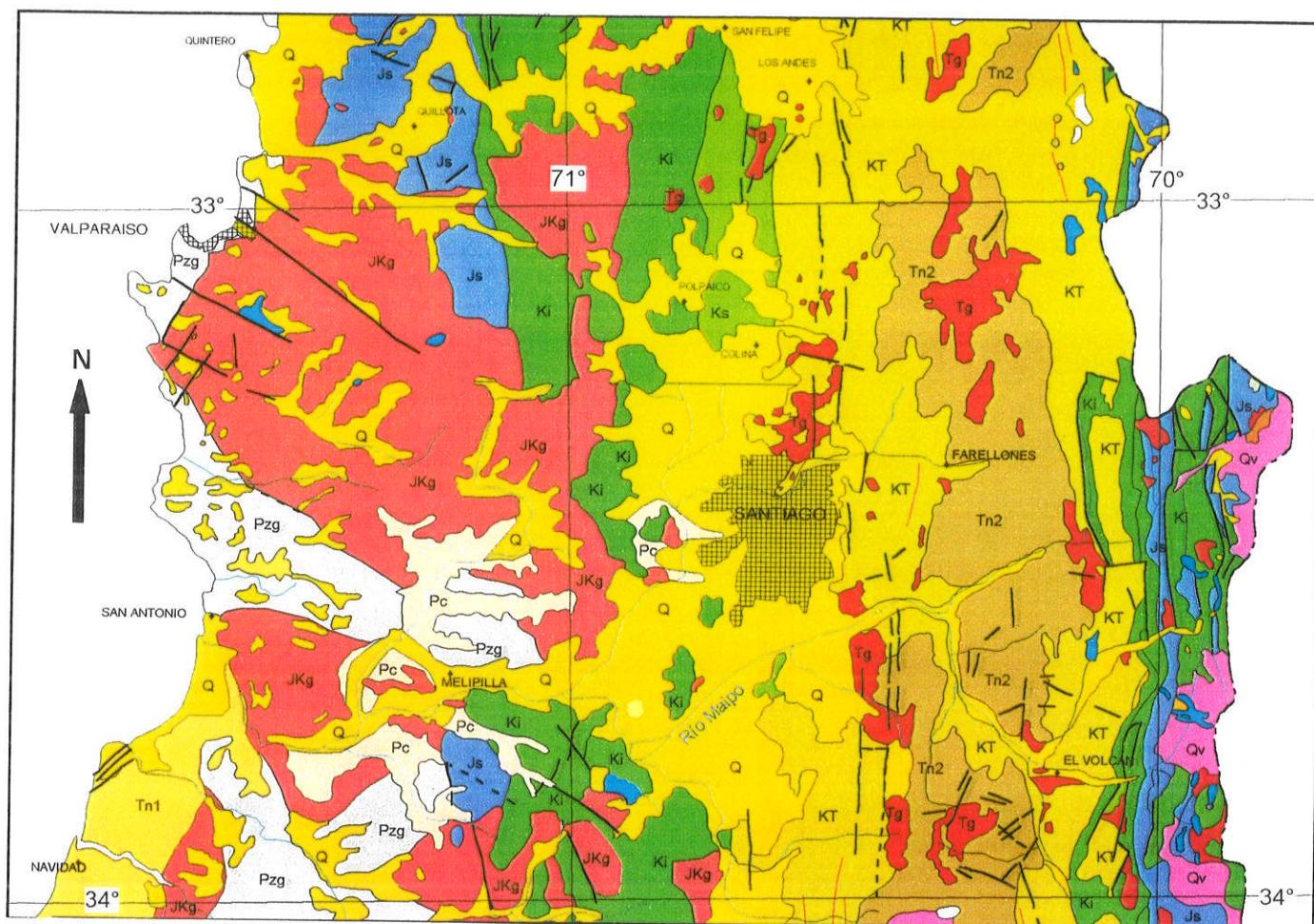
A formação de extensos depósitos fluviais com fundos de vale planos começam geralmente abaixo da cota de 1.200 m.

Numerosas geleiras se elevam progressivamente de oeste a leste. De igual forma permanecem algumas lagoas situadas em bacias de origem glacial.

A área estudada, situada numa zona de subducção característica, está ocupada predominantemente por rochas mesozóicas, vulcânicas e sedimentares marinhas e continentais (Thiele, 1980). Sua espessura varia desde 10.000 a 12.000 m e suas idades vão desde o Triássico até o Quaternário (Figura 1.1). Intrusivos do Triássico, na região ocidental e do Terciário na oriental, cortam a rocha.

O esquema estrutural em direção à parte oriental é mais complexo. Os elementos estruturais configuram uma tectônica de fortes dobramentos orientados para leste e uma tectônica de falhas bem característica em toda a área.

Os traços característicos da *Cordillera de los Andes do Chile Central* são os de montanha de relevo jovem, coroada por alguns vulcões extintos, inativos e outros ativos. Suas cotas aumentam progressivamente de oeste a leste. A pré-cordilheira



Pc	PLEISTOCENO Cinza vulcânica	Q	QUATERNÁRIO Sedimentar continental	Qv	QUATERNÁRIO Vulcânico
Tn1	MIOCENO - PLIOCENO Sedimentar marinho	Tn2	NEOGENO Vulcânico	Tg	TERCIARIO Intrusivos
Ki	CRETÁCEO INFERIOR Vulcânico, em parte sedimentar	KT	CRETÁCEO SUPERIOR(?) -PALEOGENO Vulcânico e sedimentar continental		
Js	JURÁSSICO Vulcânico e sedimentar marinho	Ks	CRETÁCEO SUPERIOR Vulcânico		
JKg	(TRIÁSSICO-) JURÁSSICO - CRETÁCEO Intrusivos (granitoides)				
Pzg	PALEOZÓICO - TRIÁSSICO Embasamento ígneo e metamórfico				
<ul style="list-style-type: none"> <li>— Falha</li> <li>— Anticinal</li> <li>— Sinclinal</li> </ul>					
<p>0 25 50</p> <p>Quilómetros</p>					

Figura 11. Marco Geológico Regional de Chile Central entre paralelos 33° a 34° (Selles, 2000)

eleva-se quase que abruptamente a partir dos 500 m. acima do nível do mar na Depresion Central onde se localiza a Cidade de Santiago, até os 2.500 m o 3.000 m acima do nível do mar, nos primeiros contrafortes do Maciço Andino. Na direção oriental, precedidas por uma severa frente montanhosa, aparecem cadeias de altura média superior a 4.000 m acima do nível do mar, com cumes que às vezes ultrapassam os 6.000 m, no setor limítrofe com Argentina.

Na área estudada, a mineração metalífera está preferencialmente representada pelas mineralizações de cobre e seus minerais associados, como tungstênio e molibdênio. Existem ainda, mineralizações subordinadas de chumbo, prata, zinco, ouro e cobalto.

As jazidas da área estão localizadas na faixa metalogênica da cadeia andina, nos distritos mineiros denominados:

- Distrito Volcan (pequena mineração)
- Distrito Andina-Disputada (minerações média e grande).

As jazidas estão relacionadas com o magmatismo granodiorítico e dacítico da região oriental da área, que intrudem as formações vulcânicas de Abanico e Farellones. Os corpos mineralizados estão localizados na rocha intrusiva como nas rochas vulcânicas estratificadas.(Thiele, 1980).

## CAPÍTULO II

# CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E MINERALÓGICA DO MATERIAL PARTICULADO DO AR E SUA DISTRIBUIÇÃO NA CIDADE DE SANTIAGO

A pesquisa sistemática da contaminação ambiental, iniciou-se em algumas universidades chilenas na década de 60, alcançando a partir dos anos 80 uma interessante produção científica abordando o estudo dos fatores meteorológicos e climáticos (Rutlant e Salinas, 1983; Trier, 1984; Trier e Silva, 1987; Ulriksen, 1993), a caracterização física e química do aerossol de Santiago e a distribuição do tamanho das partículas (Sandoval et al, 1985; Prendez et al, 1984; Prendez, 1993; Toro e Cortés, 1997), bem como das fontes emissoras (Sandoval, 1985, 1993).

As medições sistemáticas de contaminantes foram iniciadas em 1964 pelo Ministério da Saúde, com a instalação de duas estações simples, que hoje são 18, incluídas as 10 estações automáticas de amostragem (Fig. 2.1). O controle do nível de contaminação de partículas é um valor quantitativo global ponderado obtido através de determinações gravimétricas dos filtros que retêm as partículas.

O produto de intemperismo das rochas que constituem os solos, é geralmente material menor que 1 mm. Somente as partículas de raios menores que 100  $\mu\text{m}$  podem permanecer na atmosfera por um tempo prolongado, saindo da superfície da camada de fricção devido às turbulências do ar. As partículas maiores voltam rapidamente ao solo por sedimentação. O valor da velocidade

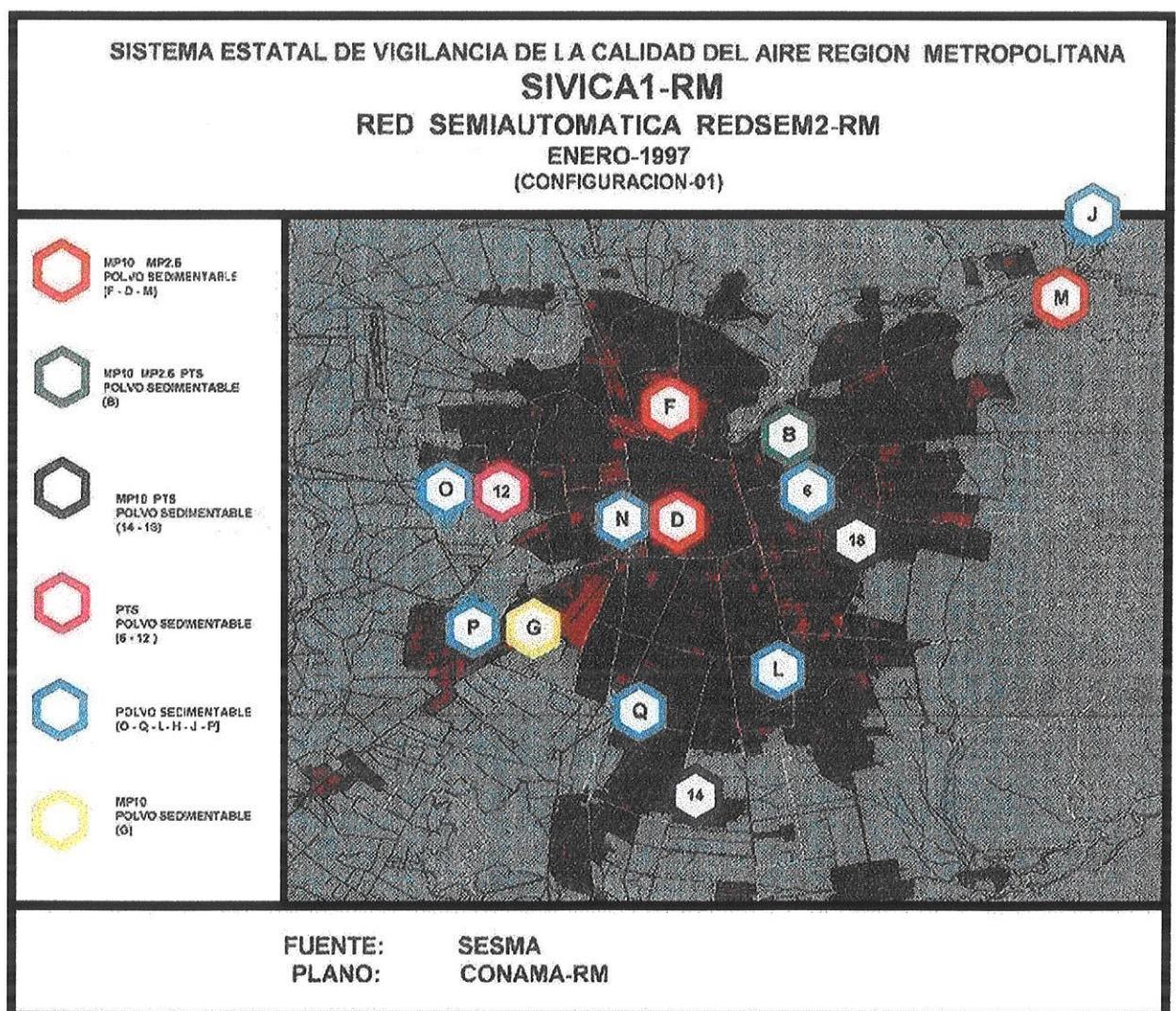


Figura 2.1 Sistema estatal de vigilância da qualidade do ar da Região Metropolitana de Santiago.

do ar necessário para a separação da partícula do solo, chamada de *velocidade umbral*, é mínima na faixa de tamanho de 25 a 100  $\mu\text{m}$  de raio. As menores permanecem aderidas a outros constituintes pelas forças físicas, precisando ventos de maior força para desprender-se do solo, como por exemplo, as turbulências de ar provocadas pelos veículos e pela ação física das rodas nas vias pavimentadas ou não.

O material particulado menor que 10  $\mu\text{m}$  corresponde a fração respirável. O grau de penetração no aparelho respiratório destas partícula varia segundo seus tamanhos (Fig.2.2).

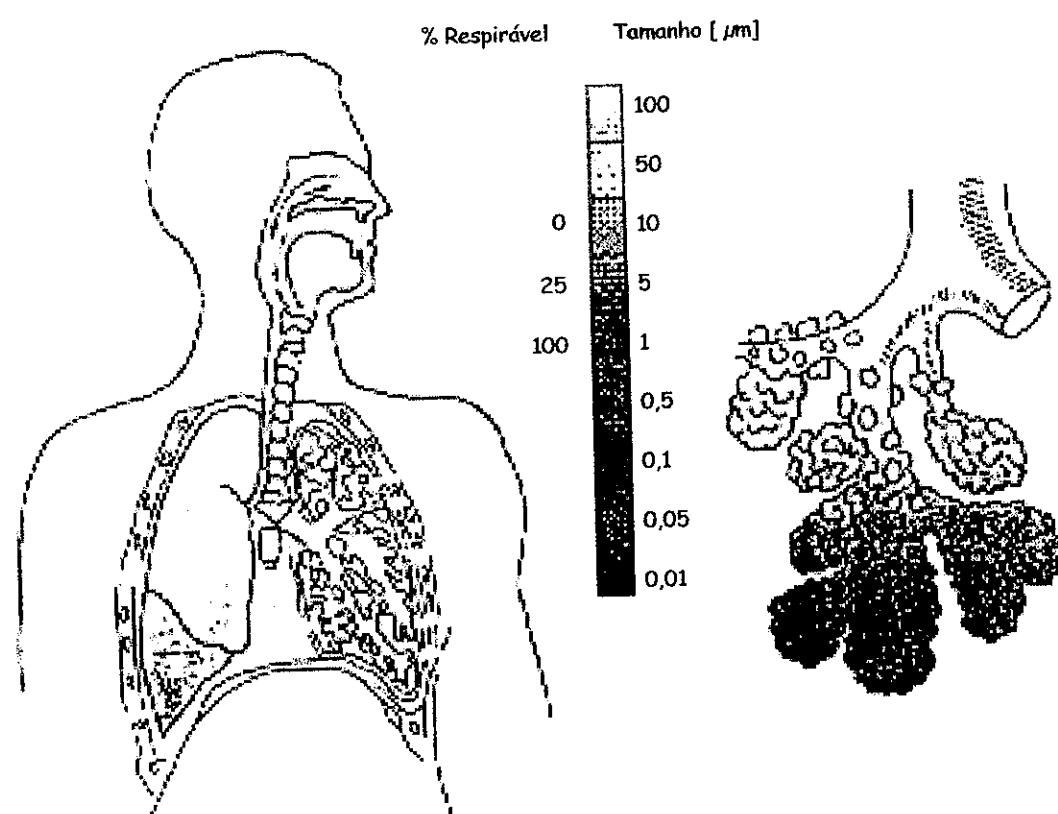


Figura 2.2. Grau de penetração no organismo das partículas respiráveis em função do tamanho das partículas.

## **2.1 Amostragem**

Foram coletadas amostras de material particulado do ar mediante amostrador dicotômico e amostrador de alto volume.

### **2.1.1 Amostragem Dicotômica**

As amostras dicotômicas nas Estações Parque O'Higgins (D) e Móvel (M) foram coletadas nos meses de outubro de 1996 (1096), fevereiro (0297), maio (0597) e julho (0797) de 1997 (Anexo 1, tabelas 1.1, 1.2, 1.3 e 1.4).

Foram coletadas 16 amostras de fração fina e 16 amostras de fração grossa no mês de outubro e 14 amostras de fração fina e 14 amostras de fração grossa do mês de fevereiro. Durante maio e julho a amostragem foi diário, totalizando 62 amostras de maio (fração fina + fração grossa) e 62 amostras de julho (fração fina + fração grossa)

As amostras foram coletadas a uma altura de 3,00 a 4,40 m do solo nas diferentes estações. O amostrador Dicotômico SIERRA, modelo 244, que separa as partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  (fração torácica) suspensas no ar, em fração menor que 2,5  $\mu\text{m}$  (fração 100% respirável) e maior que 2,5  $\mu\text{m}$  (fração inalável). Ambas as frações são coletadas em dois filtros de membrana de teflon de 37 mm de diâmetro. A velocidade média na entrada superior do amostrador é de 1  $\text{m}^3/\text{h}$ . Esta velocidade é igual à velocidade de sedimentação de partículas maiores que 10  $\mu\text{m}$ , de forma que aquelas maiores que este tamanho sedimentam (elutrição) e as menores que 10  $\mu\text{m}$  entram no cabeçote do aparelho impactando devido às mudanças de direções do fluxo, permanecendo presa a fração maior que 10  $\mu\text{m}$  que entrou e as duas frações menores separam-se no impactador virtual devido às diferenças de velocidade do fluxo.

Os filtros foram pesados antes e depois da amostragem, obtendo-se a massa retida nos filtros durante 24 horas. Nos meses de inverno, estes filtros normalmente saturam e devem ser trocados antes de 24 horas. A massa do dia é a soma das massas determinadas dos dois filtros.

**Tabela 2.1. Média Da Massa Do Material Particulado Retido Nos Filtros Da Amostragem Dicotômica**

Amostra	Fração	Massa média diária (g)
1096D	Grossa	0,00098 ± 0,00026
.1096D	fina	0,00056 ± 0,00022
0297D	Grossa	0,00130 ± 0,00028
0297D	fina	0,00057 ± 0,00014
0597D	Grossa	0,00146 ± 0,00058
0597D	fina	0,00147 ± 0,00075
0797D	Grossa	0,00157 ± 0,00078
0797M	Fina	0,00209 ± 0,00106
1096M	Grossa	0,00101 ± 0,00028
1096M	fina	0,00050 ± 0,00017
0297M	Grossa	0,00110 ± 0,00028
0297M	fina	0,00050 ± 0,00012
0597M	Grossa	0,00113 ± 0,00050
0597M	fina	0,00113 ± 0,00062
0797M	grossa	0,00095 ± 0,00045
0797M	fina	0,00111 ± 0,00055

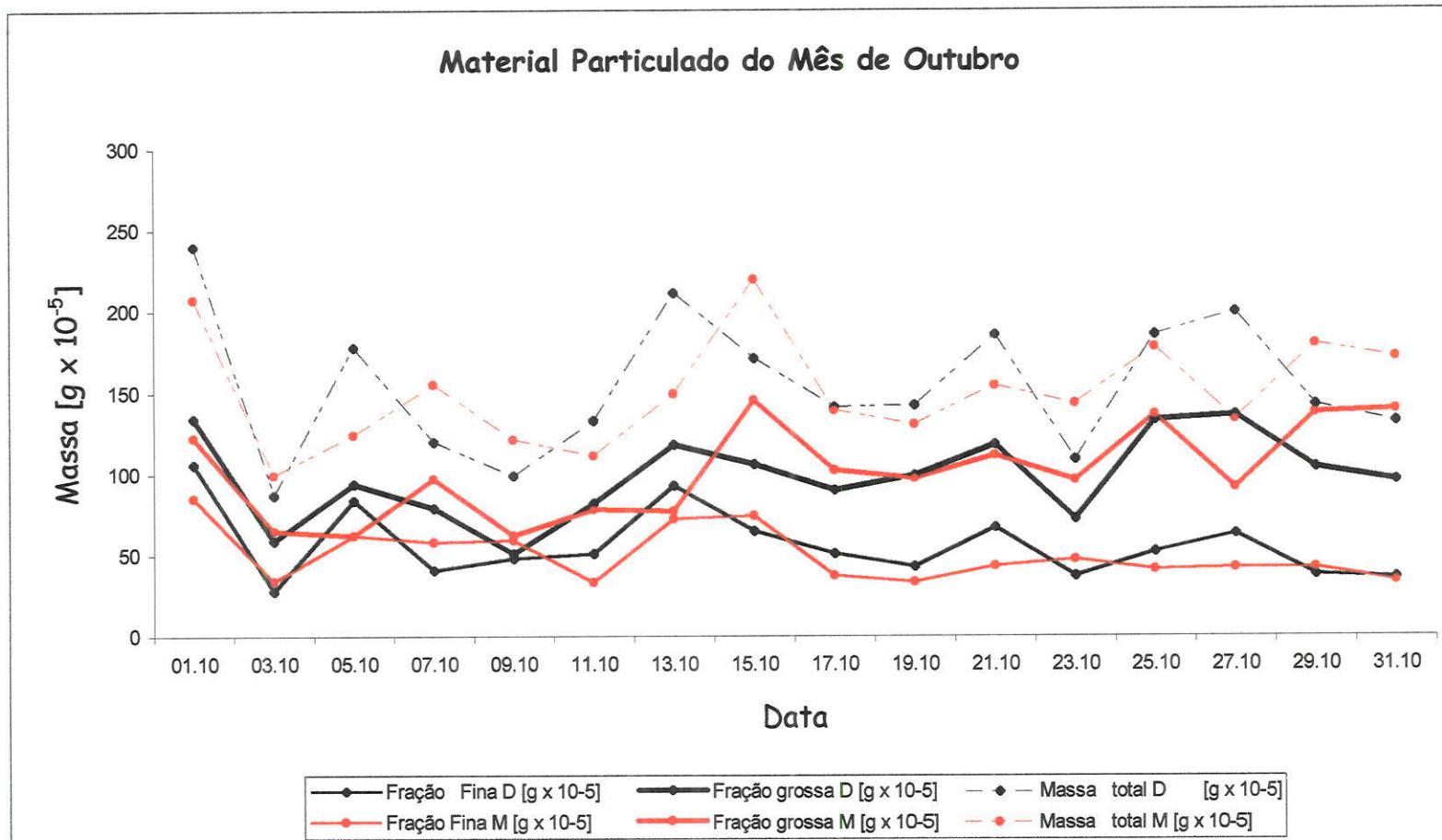


Figura 2.3. Aerossóis amostrados no mês de outubro nas Estações D (Parque O'Higgins) e M (Estação Móvel)

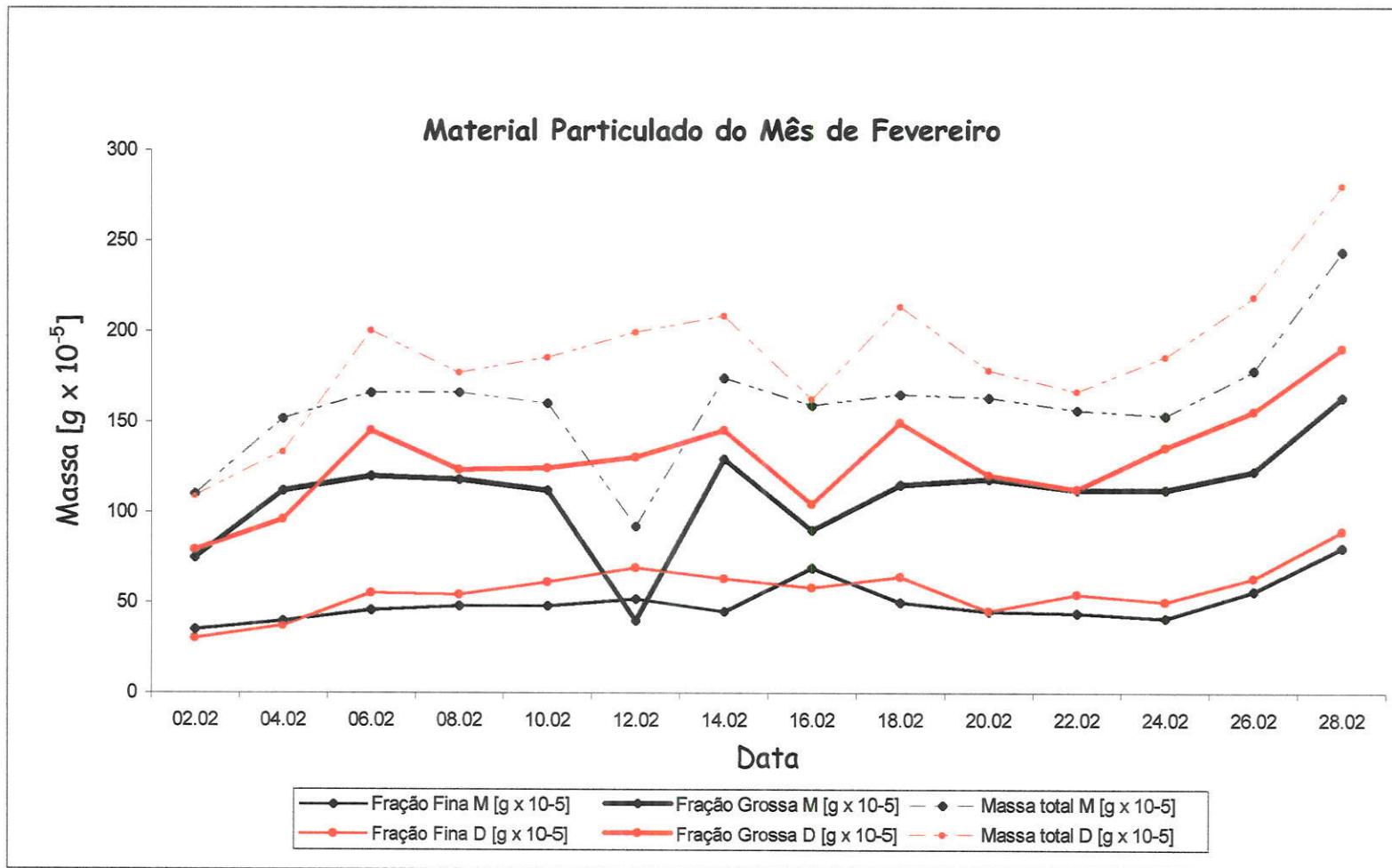


Figura 2.4. Aerossóis amostrados no mês de fevereiro nas estações D (Parque O'Higgins) e M (Estação Móvel)

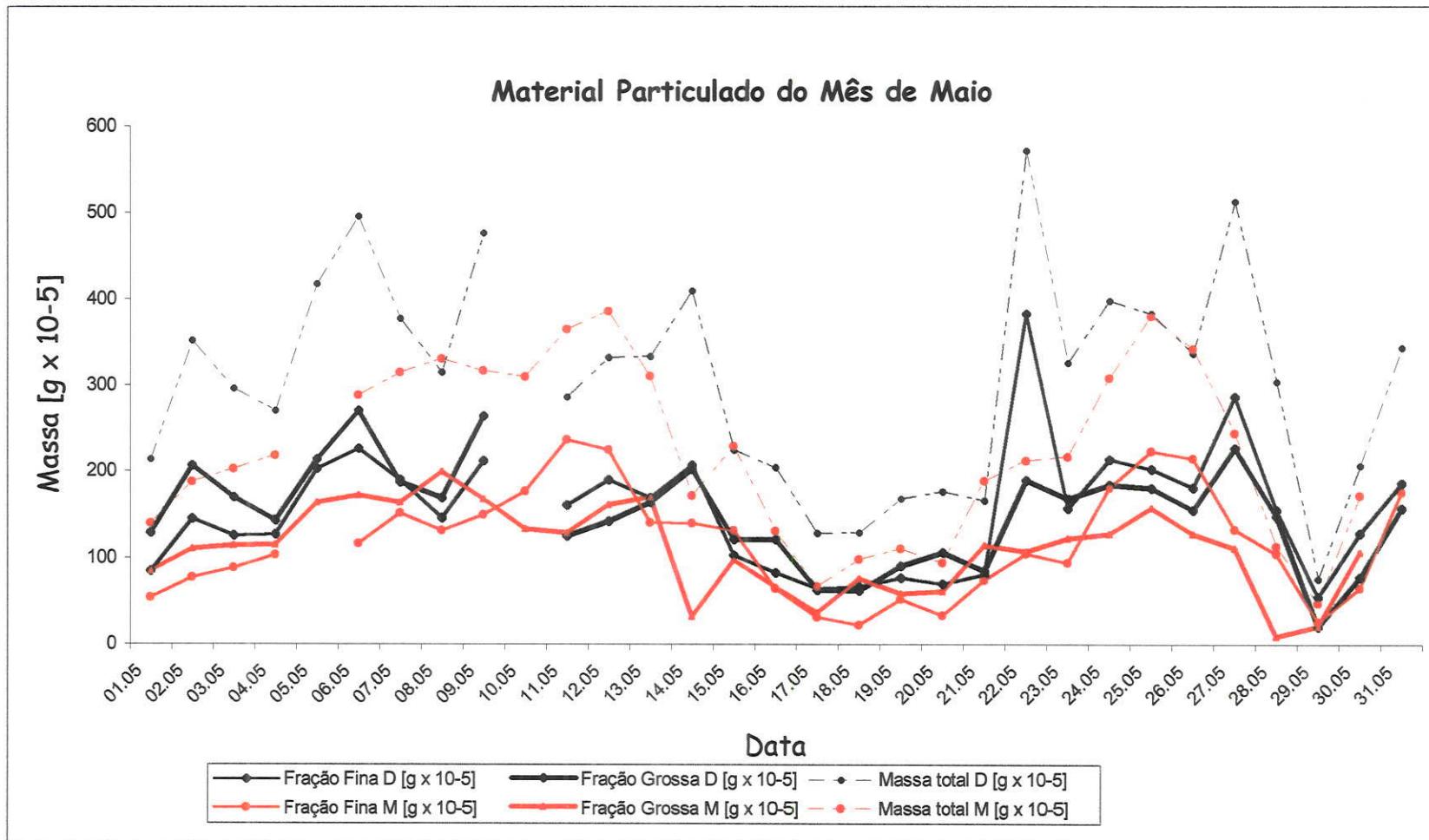


Figura 2.5. Aerossóis amostrado no mês de maio nas Estações D (Parque O'Higgins) e M (Estação Móvel)

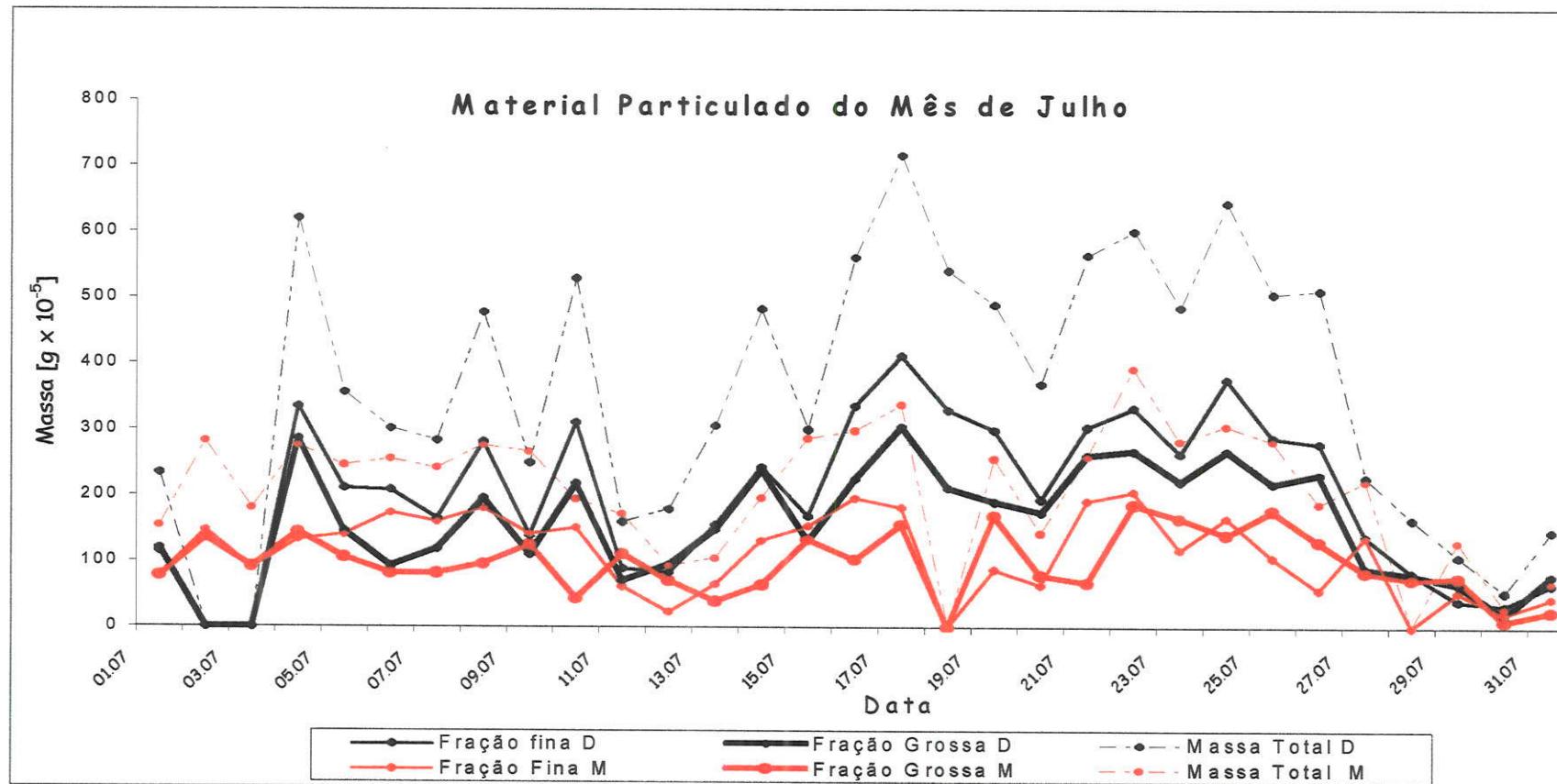


Figura 2.6.- Aerossóis amostrados no mês de Julho nas Estações D (Parque O'Higgins) e M (Estação Móvel)

Foi calculada a massa média diária da amostragem. Os resultados estão na tabela 2.1.

Observamos que as quantidade de material particulado fino, expressas em massa, durante a primavera e o verão são equivalentes nas Estações D e M. No entanto, no inverno, na Estação D, o fino aumenta de forma significativa.

Durante os meses de outono e inverno, o nível de contaminação de material particulado é maior na Estação D, situada no centro da cidade.

### 2.1.2 Amostragem de Alto Volume.

As amostras foram coletadas mediante amostradores de alto volume (High vol samplers) que acham-se situados nas Estações La Pintana, Ossa e Cerrillos (fig. 2.1).

O método de referência para medição de material particulado atmosférico, chamado de PM10, tem por base a seleção de partículas PM10 por separação interna, seguida de filtragem e determinação gravimétrica da massa de partículas de tamanho menor que  $10\mu$ .

O sistema Accu-Vol IP-10 PM10 mostrado na figura 2.7 é dotado de um motor/aspirador de 0,6HP; um suporte de filtro de aço inoxidável, um controlador de fluxo ou controlador volumétrico, um transdutor de pressão, um programador digital de tempo e filtros de quartzo ou celulose.

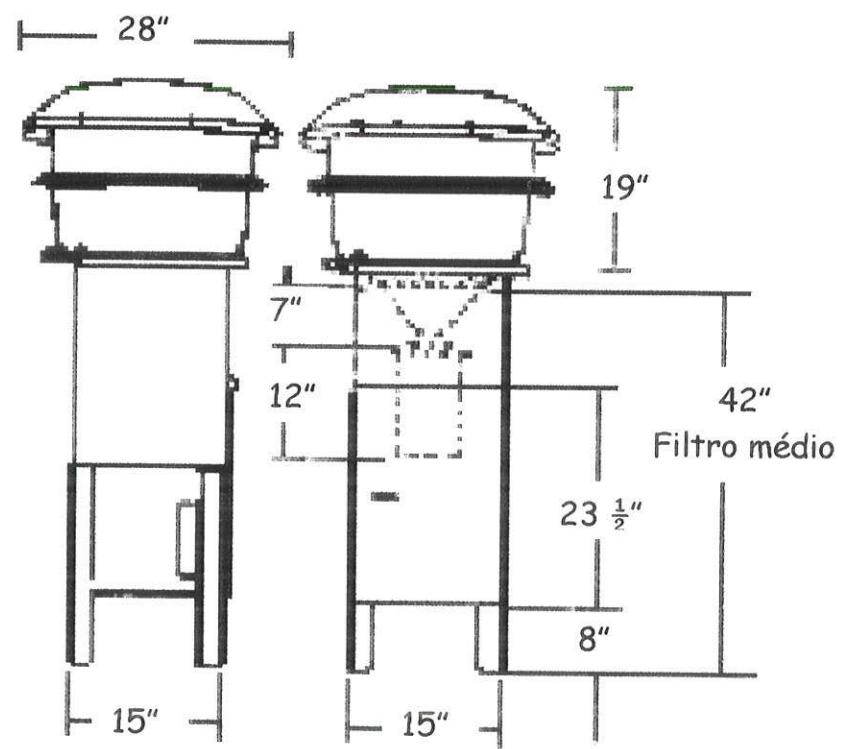
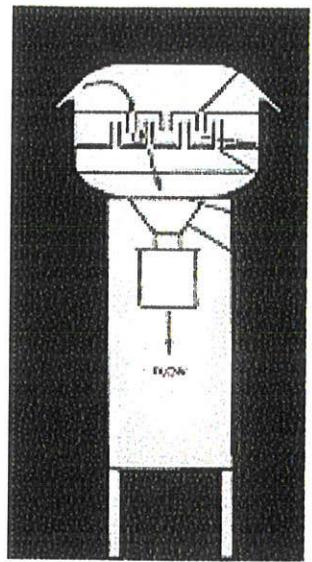
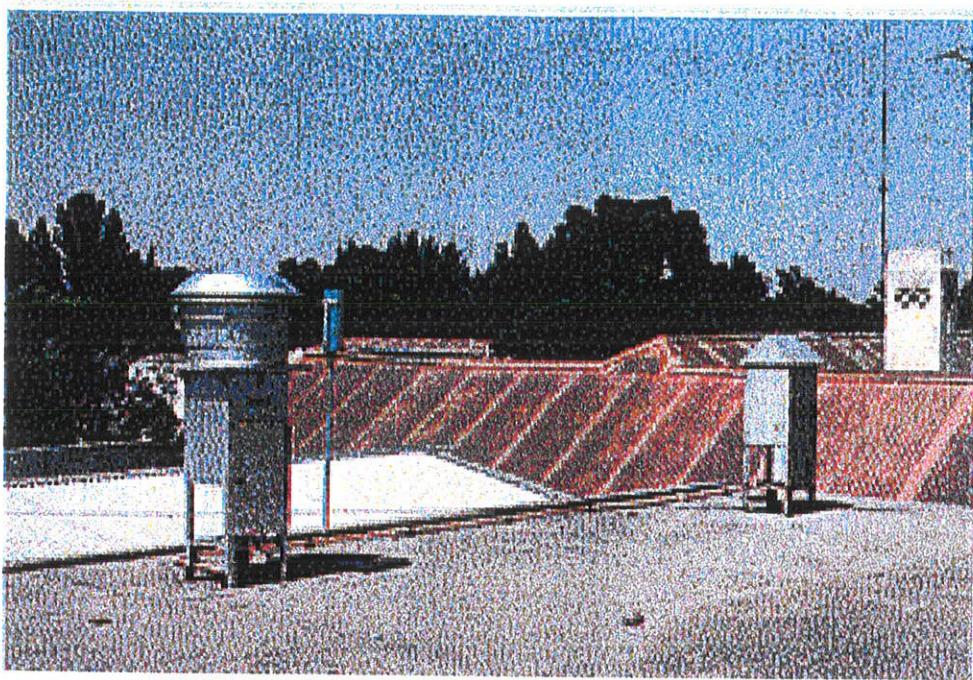


Figura 2.7. Sistema De Amostragem De Alto Volume Pm 10. Modelo Accu-Vol IP-10

## **2.2. Caracterização das amostras**

Uma parte importante do material que constitui parte dos aerossóis é o pó de origem geológica e outra não menos importante é produto de combustão de material orgânico (combustíveis, bosques) e inorgânico (indústria metalúrgica e de mineração). Portanto, mediante análise morfológica e mineralógica, colocaremos em evidência a forma que estes componentes aparecem nas amostras em estudo.

Dos filtros dicotômicos foi escolhida uma amostra do inverno de 1996, a amostra 240796D, para caracterizar as frações grossa e fina mediante análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As duas frações são extraídas dos filtros de membrana de teflon submerso-os em água e agitando com ultrasom durante 30 minutos. Todo o trabalho de laboratório realizou-se em ambiente controlado classe 100 ( $\leq 100$  partículas/pé cúbico).

Nas amostragens de alto volume (Hi-vol), que recolhem a fração menor que  $10\mu\text{m}$  durante 24 horas, foram selecionados três pontos da cidade de Santiago: La Pintana, Cerrillos e Avenida Ossa. Os conteúdos dos filtros de quartzo foram analisados com difração de raios X.

### **2.2.1. Caracterização Das Frações Grossa Da Amostra 240697D**

A análise mineralógica por difração de raios X da fração grossa ( $> 2,5 \mu\text{m}$ ) da amostra 240696D permitiu detectar a presença de sericita, anfibólio, gesso, quartzo, feldspato potássico, plagioclásio e piroxênio. Analisada por MEV observamos a presença preponderante de minerais maiores que  $5 \mu\text{m}$ , com partículas submicrométricas aderidas (Imagem 2.1).



Imagen 2.1. Analise morfológica da fração grossa da amostra 240696D (x 5000.MEV)

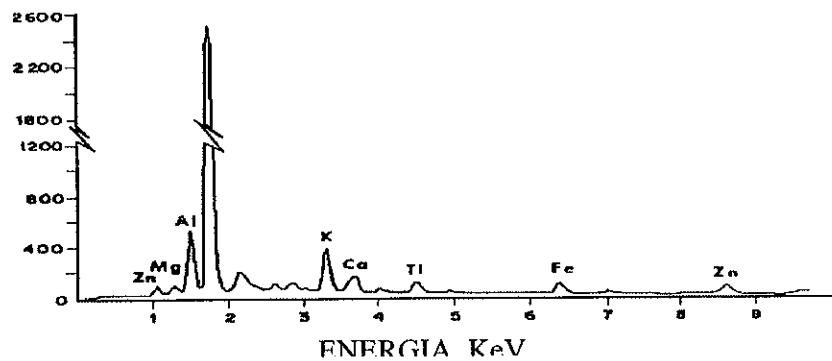


Figura 2.8 .Analise química por MEV da fração grossa da amostra 240696

Na parte central podem ser observadas partículas maiores formadas pela coagulação de pequenas partículas. As partículas que constituem o aerossol têm tendência à coalescência ao colidir entre elas devido ao movimento browniano de origem térmica. Colisões entre duas partículas levam à formação de novas

partículas de maior diâmetro. Este processo, chamado de coagulação, faz com que a distribuição de tamanho mude em favor das partículas grandes.

A análise elemental global por MEV desta amostra indica que os elementos presentes são: Al, Mg, Si, K, Ca, Ti e Fe (fig. 2.8). Estes elementos, especialmente o Ti, permite confirmar a presença de minerais comuns de origem geológica e pela intensidade do sinal de Si e Al, podemos concluir que sua presença é preponderante. Dentro os elementos presentes no espectro, o Zn constitui-se na contaminante principal, embora seja constituinte dos minerais formadores de rocha.

As partículas de origem geológica mostram características físicas próprias de seus minerais com parâmetros cristalográficos bem definidos. Consideramos que a maior parte da fração contaminante antropogênica diferencia-se por mostrar formas arredondadas.

O estudo combinado, morfológico e de elementos presentes na fração grossa, revela-nos a presença de um mineral ferromagnesiano de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de largura e 6  $\mu\text{m}$  de comprimento (Imagem 2.2.A); respaldados na presença de Ca, Na, Mg, Fe, Al, Ti e Si (Fig. 2.9) interpretamos como sendo anfibolito (hornblenda?). As partículas submicrométricas que o cobrem parcialmente podem ser a causa do sinal de Zn. Na mesma fotografia, junto a esta partícula (Imagem 2.2.B), observamos provavelmente um silicato ferromagnesiano sericitizado (epidoto), de acordo com o espectro da figura 2.10, em que aparecem vários elementos como Ca, Mg, Al e Fe, típicos deste mineral.

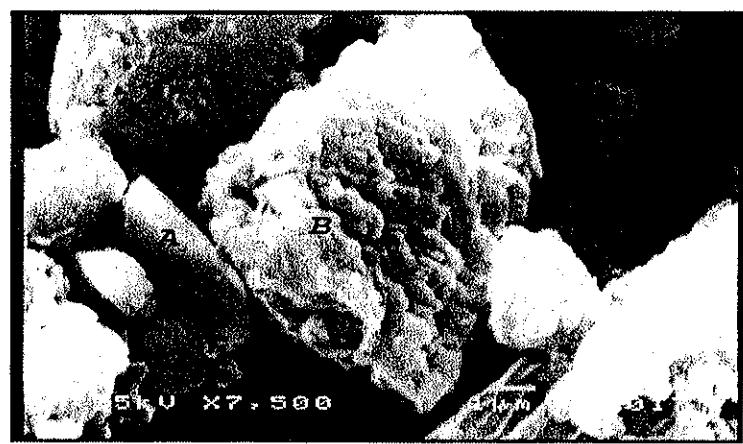


Imagen 2.2 Analise morfológica da fração grossa da mostra 240696D (MEV).

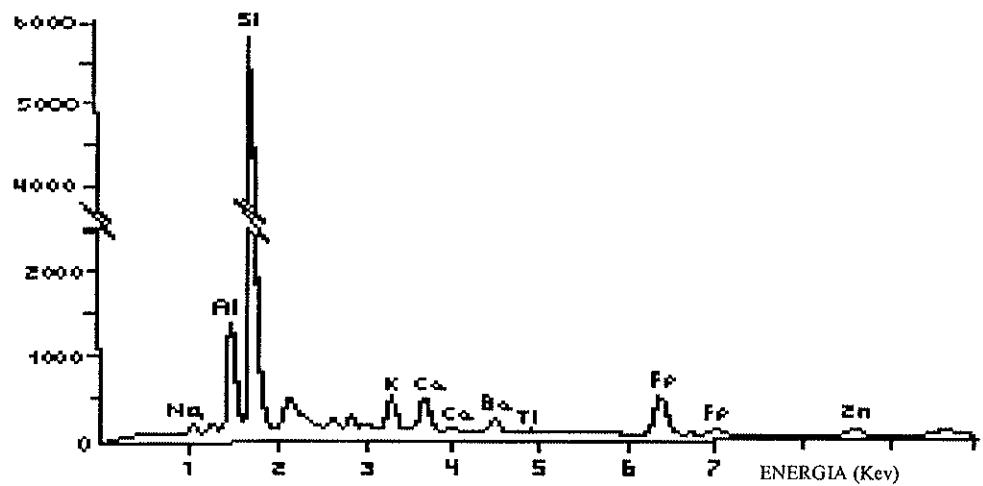


Figura 2.9 Analise de elementos químicos maiores da partícula A da amostra 240696D (MEV)

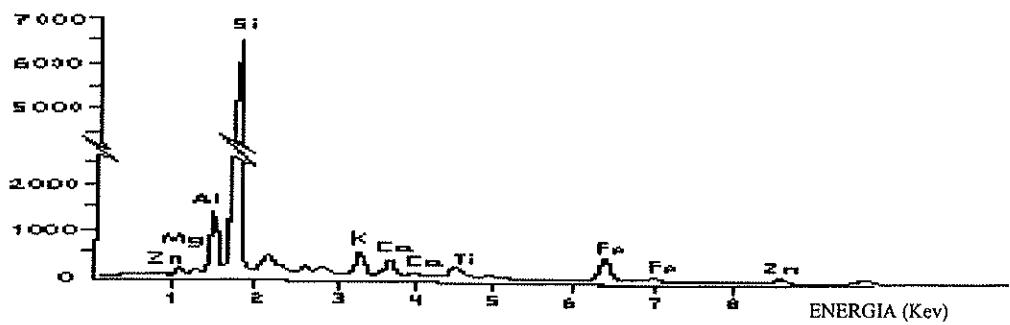


Figura 2.10 Analise de elementos químicos maiores da partícula B da amostra 240696D (MEV)

## 2.2.2 Caracterização Da Fração Fina Da Amostra 24069D

A fração fina ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ), foi separada da fração grossa no amostrador dicotômico Sierra, por arraste, à velocidade de  $0,9 \text{ m}^3/\text{h}$ .

A amostra foi separada do filtro utilizando água e ultra-som. Quando analisada no microscópio eletrônico com um aumento de 2000 vezes, observa-se a presença de muita matéria orgânica que aglutina as partículas finas de formas planas ou arredondadas. (Imagem 2.3). O diagrama de análise dos elementos na fração fina evidencia a presença de elementos como C, Zn, S, Cl além de Al, Si, K, Ti e Fe. Observa-se a presença generalizada de partículas menores que  $1 \mu\text{m}$  e a análise global dos elementos deste campo mostra sinais que indicariam a presença de partículas minerais evidenciadas pela presença de Al, Si, K, Fe, Ti, embora, seja registrada uma presença marcante de elementos contaminantes como C, Zn, S, y Cl (Figura 2.11). A análise mineralógica desta fração por difração de raios X revela a presença de argilo-minerais como caulinita e montmorillonita, além de quartzo, feldspato potássico e plagioclásio.

Para facilitar a visualização do material em estudo, a fração fina foi separada do filtro com acetona que dissolve a parte orgânica amorfa da amostra (Imagem 2.4). Feito este procedimento, são eliminados os elementos Sb e Mg (Fig. 2.12). Com uma resolução de 1.000 vezes, focalizou-se uma forma arredondada situada na parte inferior esquerda da foto 2.4. Esta partícula de diâmetro aproximado de  $30 \mu\text{m}$  aparece com material fino aderido (Imagem 2.5) Com uma resolução de 7.500 (Imagem 2.6) vezes focalizou-se a parte limpa da partícula e aplicou-se uma resolução de 10.000 vezes (Imagem 2.7). A análise espectral desta partícula arredondada é mostrada na figura 2.13. Observou-se

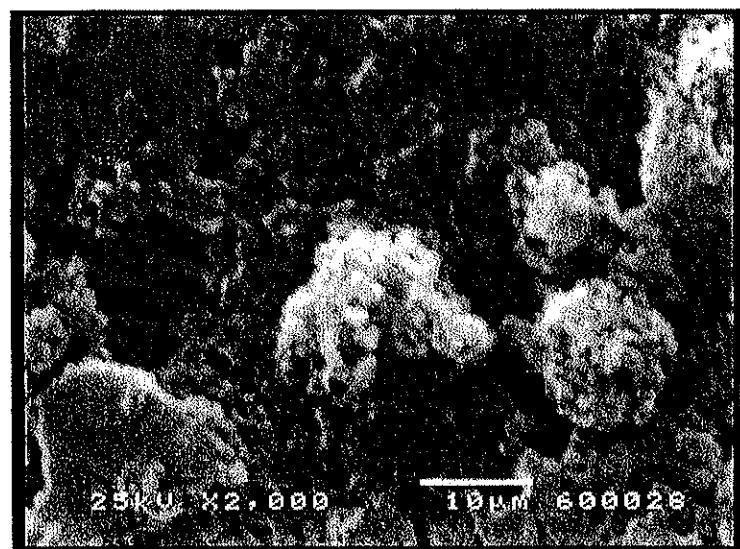


Imagen 2.3 Análise morfológica da fração fina da amostra 240696D. (x 2000) (MEV)

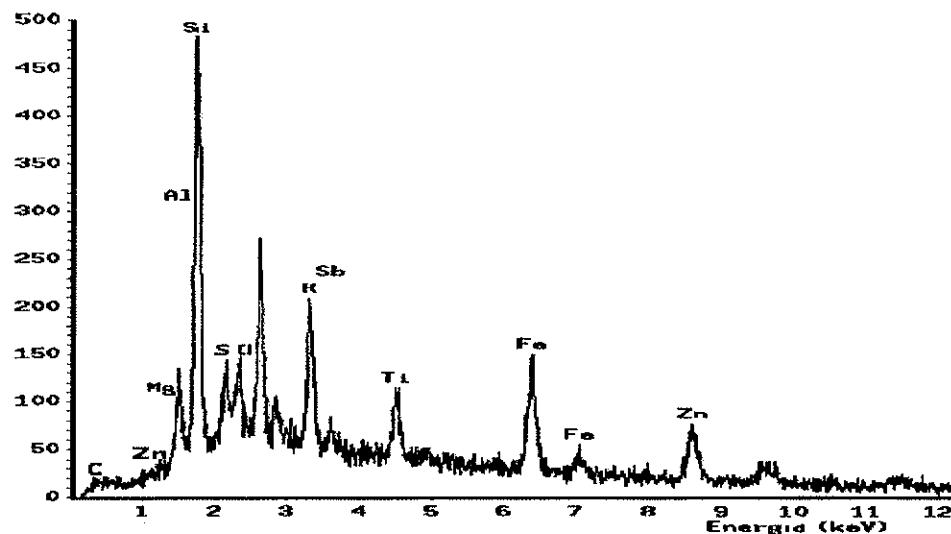


Figura 2.11 Análise de elementos químicos maiores da fração fina da amostra 240696D. (MEV)

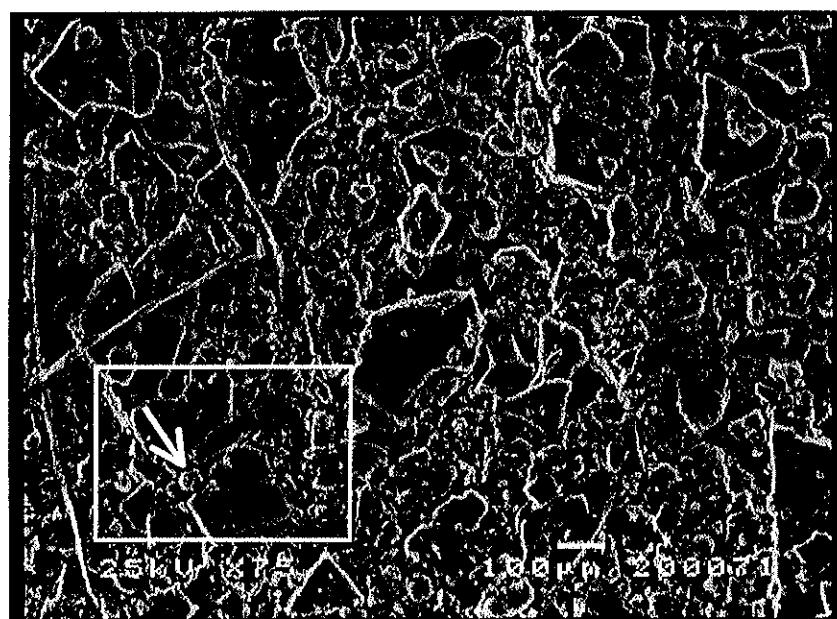


Imagen 2.4 Análise morfológica da fração fina da amostra 240796D (x 75) com tratamento de acetona. (MEV)

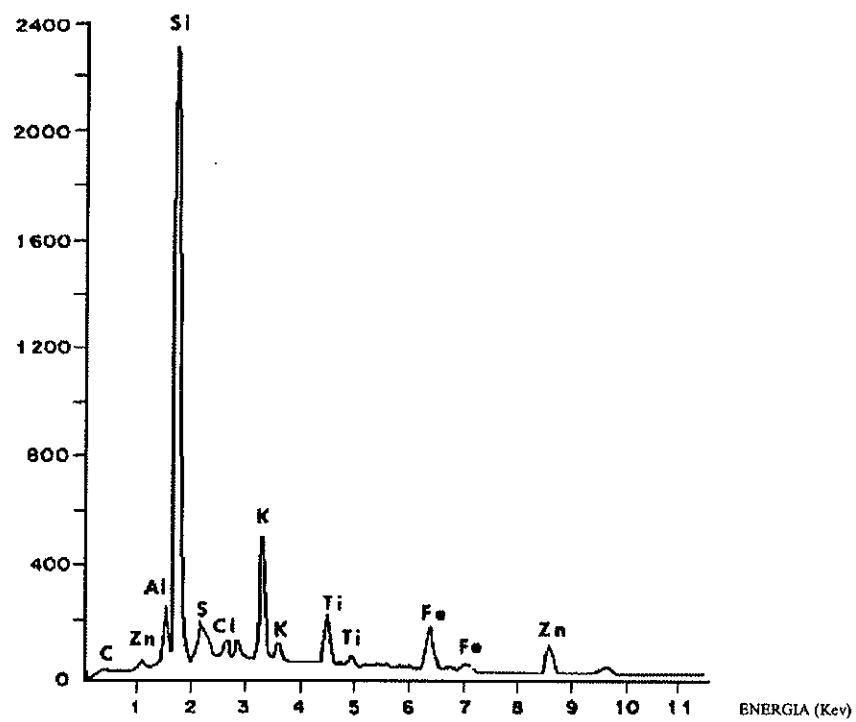


Figura 2.12 Análise de elementos químicos maiores da fração fina da amostra 240696D com tratamento de Acetona (MEV)

Imagen 2.7 Análise morfológica de detalhe da partícula arredondada da imagem 2.6 ( $\times 10.000$ ) (MEV)

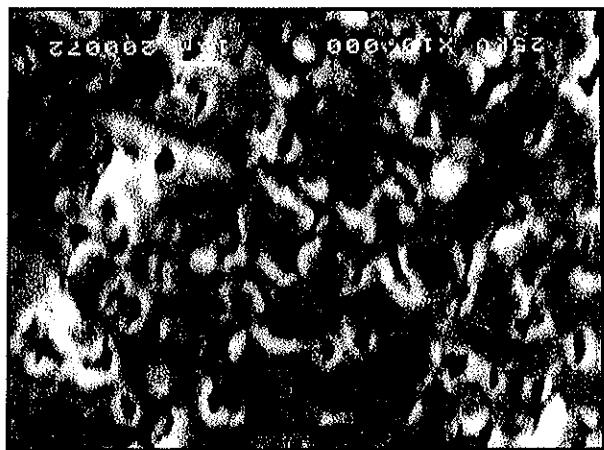


Imagen 2.6 Análise morfológica de detalhe da partícula arredondada da imagem 2.5 ( $\times 7.500$ ) (MEV)

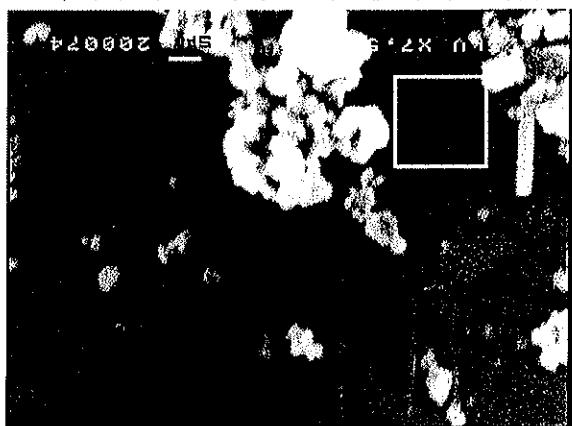
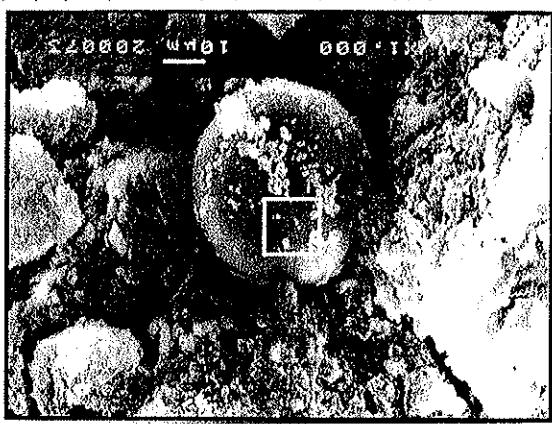


Imagen 2.5 Análise morfológica da partícula arredondada ( $\times 1.000$ ) (MEV)



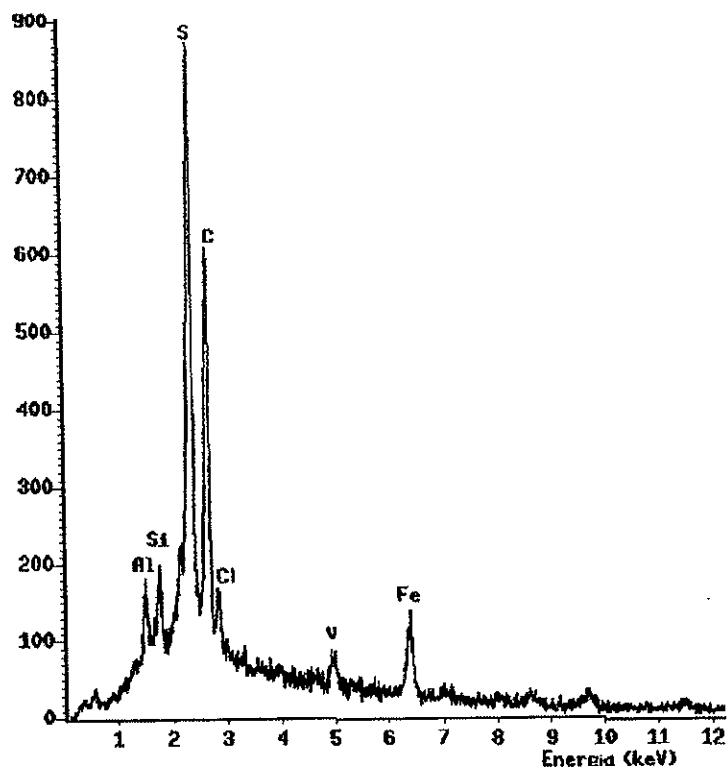


Figura 2.13 Análise química da partícula arredondada da imagem 2.7. (MEV)

elementos formadores de rochas como Al, Si, Fe, mas também de outros que seriam oriundos de contaminação antropogênica indicada pelos elementos S, Cl e C. Interpretamos este resultado como evidência da formação de partículas na atmosfera a partir de varias fontes contaminantes pelos processos de interação vapor - partícula que provoca depósito de líquido na superfície da partícula sólida.

## **2.3. Distribuição do Material Particulado na Cidade de Santiago**

As amostras obtidas em três Estações de monitoração da Cidade de Santiago: Estação Ossa (Estação 18), Estação La Pintana (Estação 14) e Estação Cerrillos (Estação G) (Fig. 2.1) foram analisadas por difração de raios X, (DRX) para pesquisar as características mineralógicas das partículas de tamanhos menores que  $10\mu\text{m}$  do ar da Cidade de Santiago. O objetivo foi o de determinar se a composição do ar era uniforme ou se sua composição varia segundo o bairro onde situam-se as Estações de amostragem.

As amostras analisadas foram: 1301096-O situada na estação Ossa, 131096-LP da Estação La Pintana e 131096 C da Estação Cerrillos. O material retido em fibra de quartzo do filtro Hi-vol foi extraído com água e acetona e agitado sob ultra-som. Com outra amostra em filtro de quartzo de amostrador Hi-vol, analisada por MEV, observou-se que este tipo de filtro desprende muita fibra de quartzo durante o desenvolvimento do procedimento de separação da amostra. (Imagem 2.8).

Os difratogramas apresentados nas figuras 2.14, 2.15 e 2.16, foram obtidos de amostras do dia 13 de outubro do ano 1996 e apresentam características diferentes.

A amostra 131096-C é formada por quartzo, plagioclásio, micas, gesso, feldspato potássico e vidro de origem não determinada (vulcânica ou artificial), clorita e argilas.

O ponto de amostragem da amostra 131096-O está situado em uma avenida de trânsito intenso (Av. José Santos Ossa). Os minerais detetados por DRX foram quartzo, micas, gesso, plagioclásio e componentes orgânicos indeterminados e vidro.

A amostra 131096-LP é formada de gesso, quartzo, plagioclásio, micas, montmotonita e traços de vidro.

A fração extraída dos filtros corresponde a material insolúvel em água, onde, Na, Mg e Ca constituem-se elementos formadores dos minerais presentes. O material particulado de Santiago apresenta características próprias de aerossol continental, como era esperado, com composição mineralógica característica de áreas vulcânicas sendo a heterogeneidade da composição mineralógica resultante de pouca ventilação da bacia de Santiago.

As argilas, que são altamente reativas e que pelo tamanho concentram-se na fração fina, podem constituir-se em material catalisador de reações orgânicas na atmosfera em presença de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , assim como pela sua capacidade de troca de ions, podem ser importantes captadores de metais.

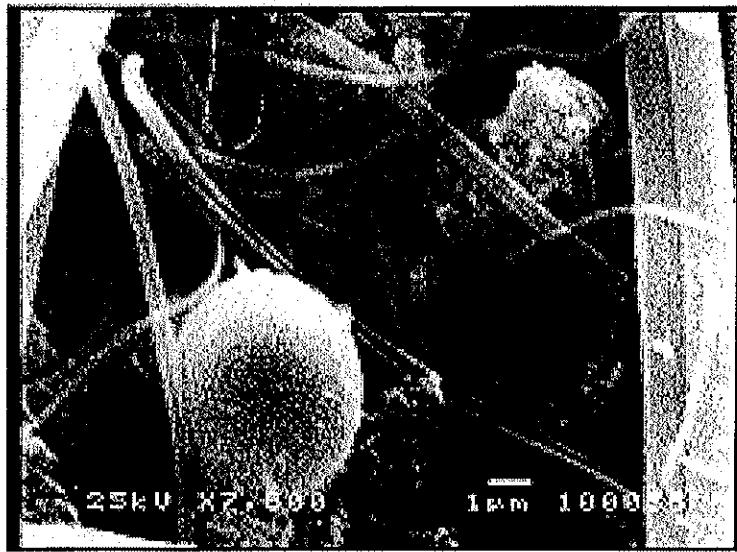


Imagen 2.8 Análise morfológica da amostra 230796 da Estação 18 num filtro PM10 (x 7500)(MEV)

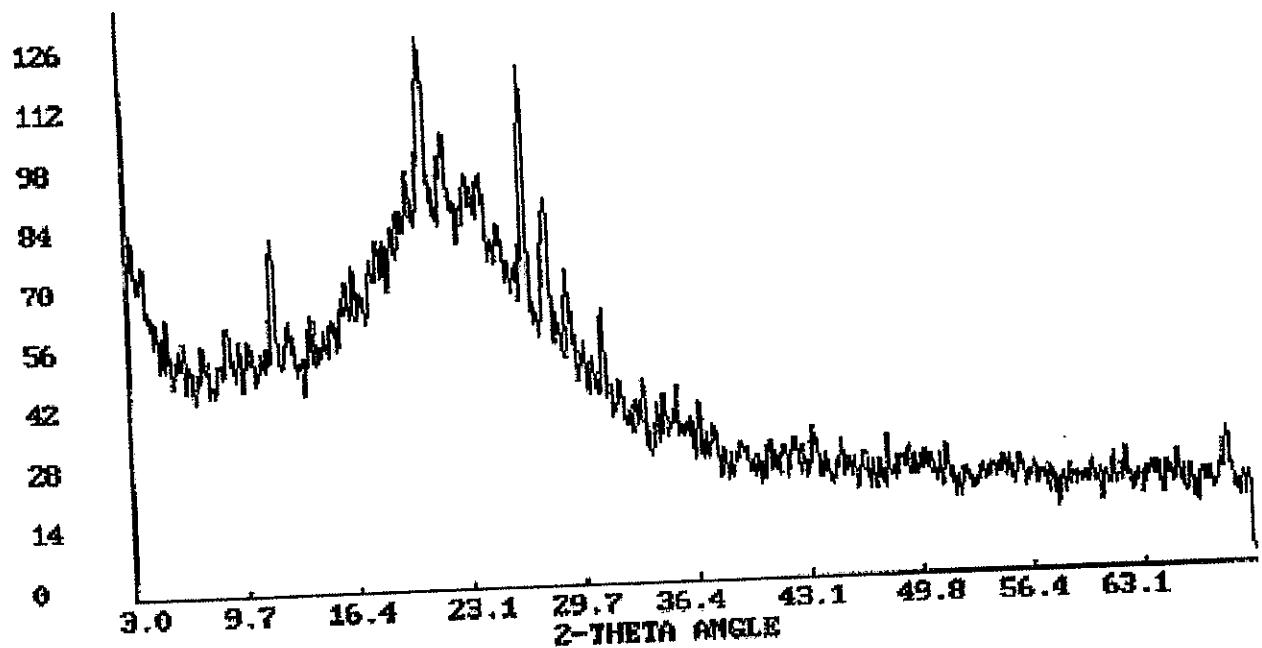


Figura 2.14 Difratograma da amostra 131096C que corresponde à amostragem da Estação Cerrillos (DRX)

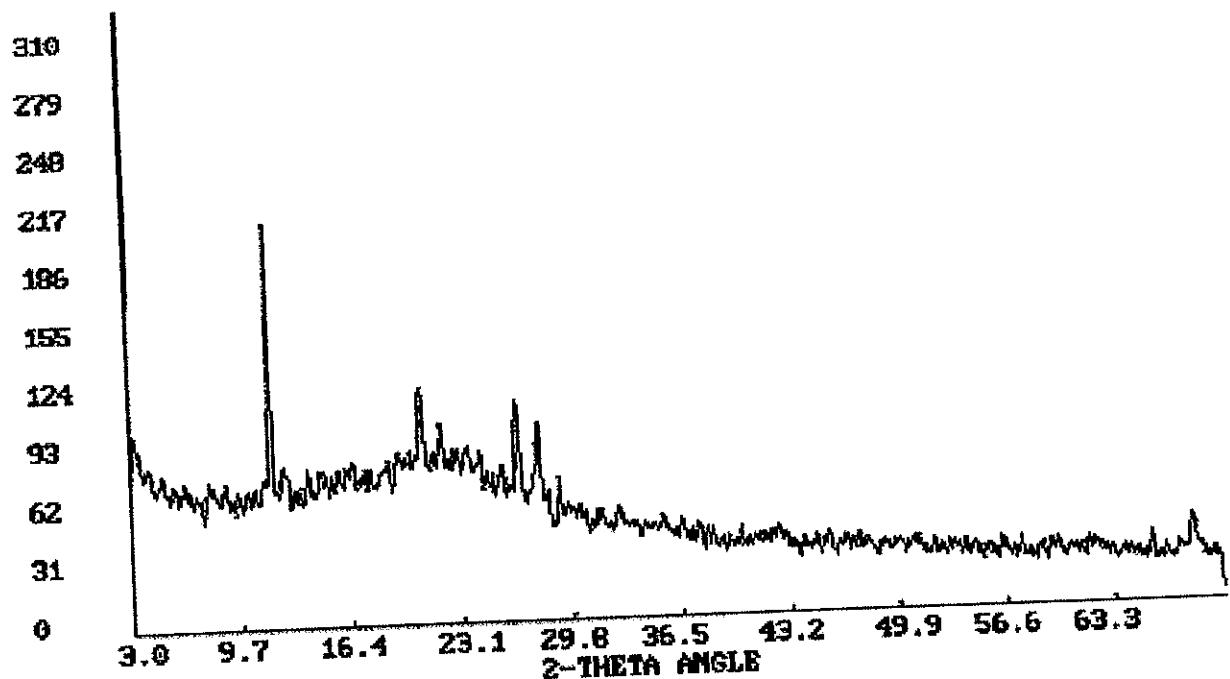


Figura 2.15 Difratograma da amostra 131096LP que corresponde à amostragem da Estação La Pintana (DRX)

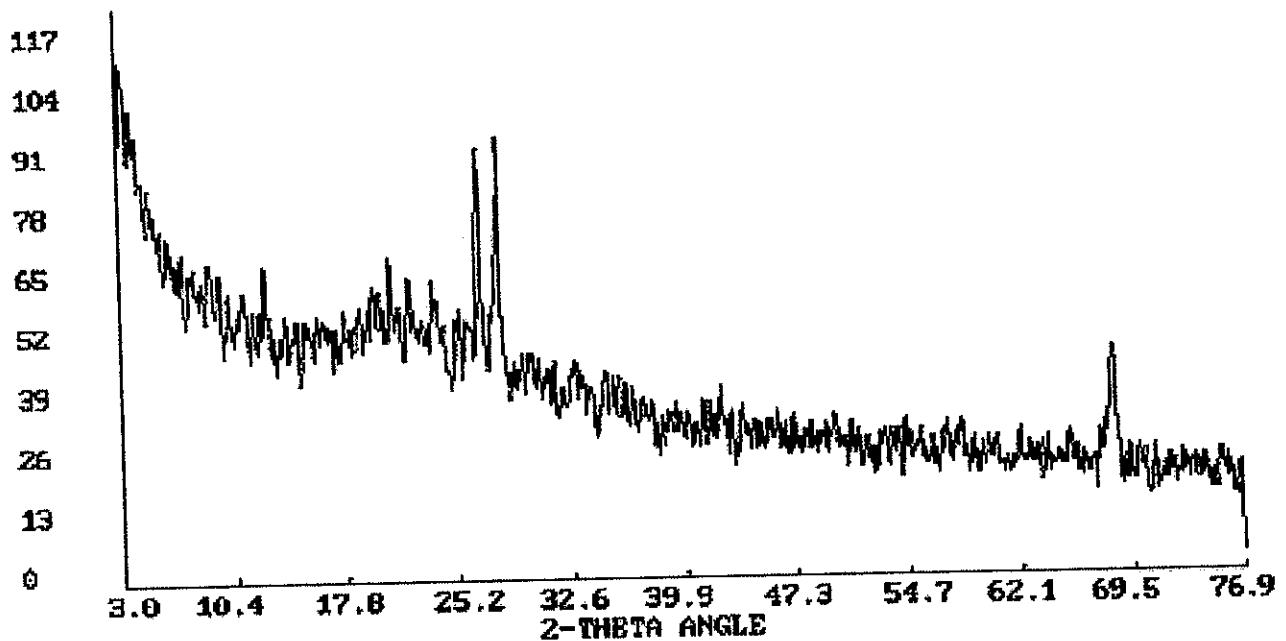


Figura 2.16 Difratograma da amostra 131096-O que corresponde à amostragem da Estação 18 (Ossa) (DRX)

Utilizando as técnicas de análise morfológica, mineralógica e de elementos, tem sido confirmada a presença de minerais, como sericita, anfíbolio, gesso, quartzo, feldspato potássico, plagioclásio na fração grossa e argilas (montmorillonita e caolinita), quartzo, feldspato potássico e plagioclásio na fração fina do ar de Santiago. Tem sido possível, ainda, diferenciar morfologicamente e pela composição química o material particulado de origem geológica do material de origem antropogênica.

### CAPÍTULO III

## CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE MATERIAL PARTICULADO

O material particulado é formado por partículas sólidas ou líquidas que se encontram em suspensão na atmosfera, denominadas de aerossóis. Em Santiago, uma parte importante das partículas é proveniente dos solos que cobrem a área em estudo. Nos períodos de verão, nos filtros provenientes da amostragem do sistema de monitoramento da qualidade do ar de Santiago, encontram-se principalmente pó produzido pelo fluxo veicular que é levantado das ruas sejam pavimentadas ou não (INTEC, 1994). Enquanto no inverno, aparentemente predomina o material orgânico produzido pela combustão automotiva. Em 1987, entre 15 de janeiro e 26 de fevereiro, foram obtidas amostras de aerossóis de Santiago mediante amostrador dicotômico (Rojas et al. 1990). Analisadas por fluorescência de raios X, os dados obtidos foram submetidos a regressão linear múltipla usando APFA (Absolute Principal Factor Analysis) com seis classes de fontes para partículas finas (solos, industriais, partículas de sulfatos, trânsito, óleo residual e queima de lenha) e 5 classes de fontes de partículas grossas (solos, industrial, partículas de sulfato, óleo residual e automotriz) a proposta de distribuição das partículas segundo as fontes é resumida na figura 3.1 Esta proposta coincide em aceitar o pó dos solos como a principal fonte.

Na atmosfera terrestre encontramos por tanto, este material de origem antropogênica, assim como natural.

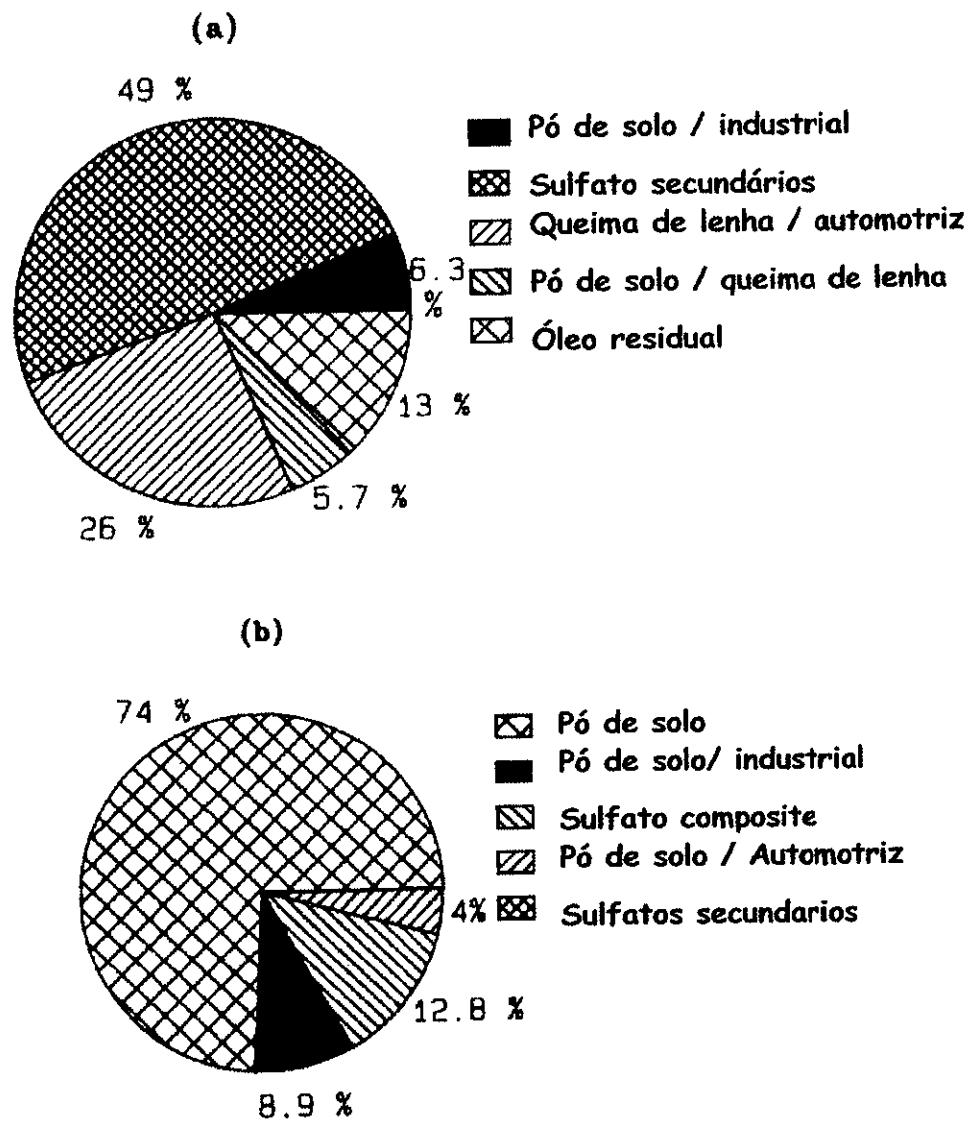


Figura 3.1. Composição do aerossol no ar de Santiago a) partículas finas e b) partículas grossas  
 (extraído de Rojas et al., 1990)

### **3.1. Fontes Antropogênicas de Aerossóis**

Boultron e Patterson (1983) demonstraram que em amostras de gelo antártico de quase 100 anos, a concentrações de Pb, Cd, Cu, Zn e Ag têm permanecido essencialmente o mesmo. Isto confirma que a contaminação global, até a década dos anos 80, era imperceptível no hemisfério sul. Em contraste, no hemisfério norte, dados obtidos por Murozumi et al, 1969, indicam claramente um incremento na concentração de Pb durante 1750 - 1950.

A queima da madeira e outros biomateriais, que lançam à atmosfera pequenas partículas de carbono na forma de fuligem e vapores, desenvolve-se em três estágios:

1. pirólise do combustível,
2. vapores orgânicos produzidos sofram combustão na zona de chama, e
3. volatilização parcial corresponde a uma etapa de combustão lenta em que os restos carbonizados no primeiro estagio ficam sujeitos a uma lenta oxidação originando altas temperaturas.

Durante os três estágios há formação de partículas pela liberação de partículas de carvão vegetal e pela condensação de vapores orgânicos. O resíduo carbonizado é exposto a erosão eólica provocando o ingresso de carvão na atmosfera. Análise de material particulado proveniente da combustão aberta indicam que uma parte importante é constituída de compostos orgânicos solúveis de benzeno, e outra é de carbono complementado com minerais.

O manufaturamento de vários produtos, como a borracha, a construção civil, a indústria de fertilizantes, o uso de pesticidas e herbicidas e muitas outras atividades humanas contribuem com o lançamento de material particulado para a atmosfera.

A descarga de veículos automotores, que denominaremos fontes móveis, são contribuintes principais de partículas na contaminação do ar de Santiago. O chumbotetraetila é um líquido incolor, de ponto de ebulição 203°C, usado como aditivo antidetonante nos motores 'a gasolina. A combustão da gasolina que contém este produto, produz um depósito de chumbo e óxido de chumbo nas paredes dos cilindros dos motores. Daí se mistura ainda um corante vermelho formado por brometo de etileno e cloreto de etileno para eliminar o chumbo na forma de brometo e cloreto nos gases de escapamento.

A combustão da gasolina e diesel dá origem a hidrocarbonetos aromáticos policíclicos que estão presentes tanto na fase gasosa como no material particulado e sua distribuição depende do peso molecular; os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de dois anéis encontram-se principalmente na fase gasosa, enquanto que os de 4 ou mais anéis estão no material particulado. Estes compostos podem produzir mutações a nível celular, provocar tumores e eventualmente câncer. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos identificados e quantificados nos filtros PM10 da Rede MACAM Do Servicio Salud Metropolitano del Medio Ambiente, são naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno ( Gil et al, 1991, 1995).

Os motores de combustão devem ter uma mistura de combustível e ar adequado para um ótimo desempenho. Quando o processo culmina, os compostos orgânicos formados e os resíduos formados saem à atmosfera livres em forma gasosa ou formando aglomerados com o material particulado do ar. Nas figuras

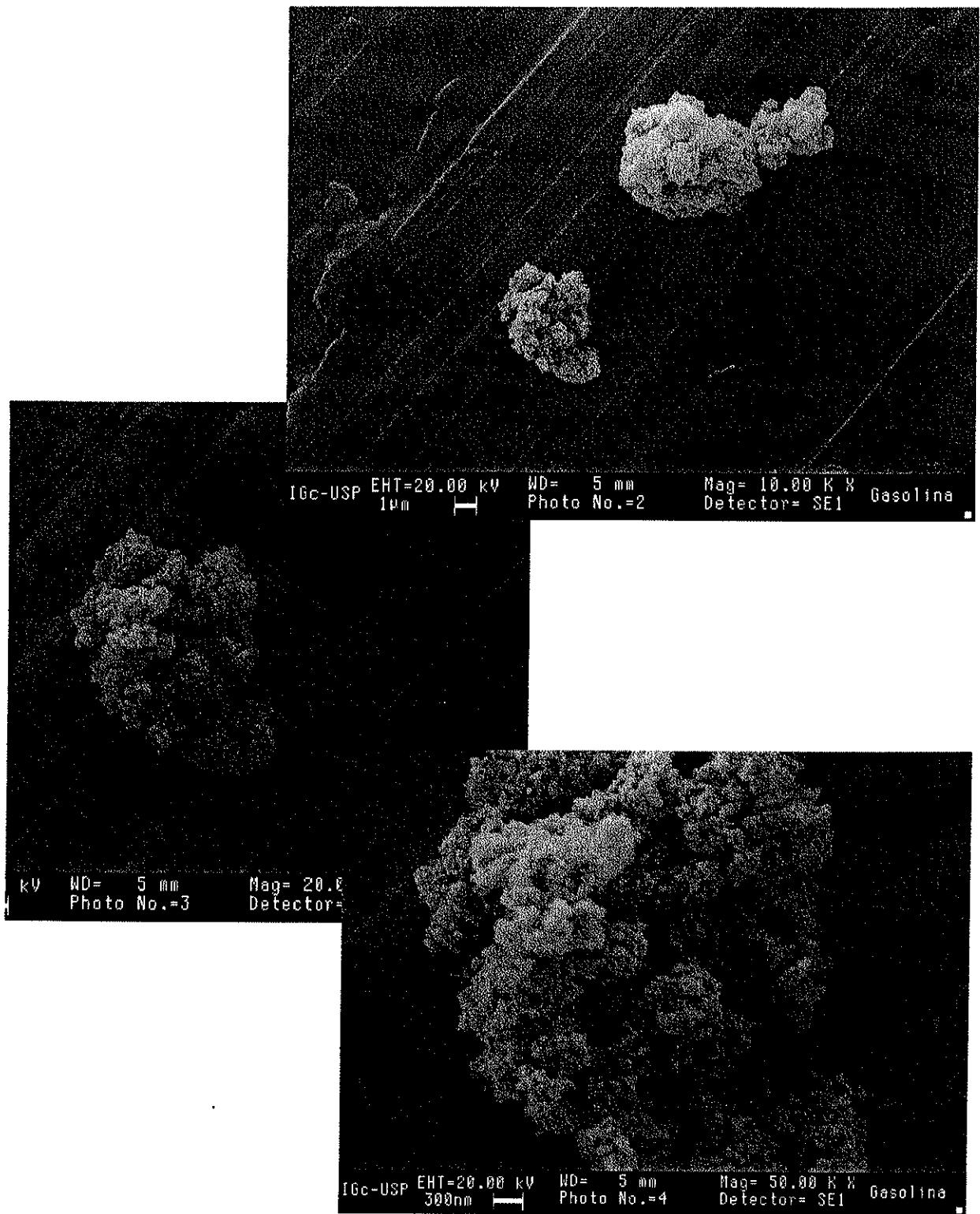


Imagen 3.1. Particulas amostradas no escapamento de carro com motor a gasolina com chumbo tetraetila como aditivo. (Analise qualitativo por MEV)

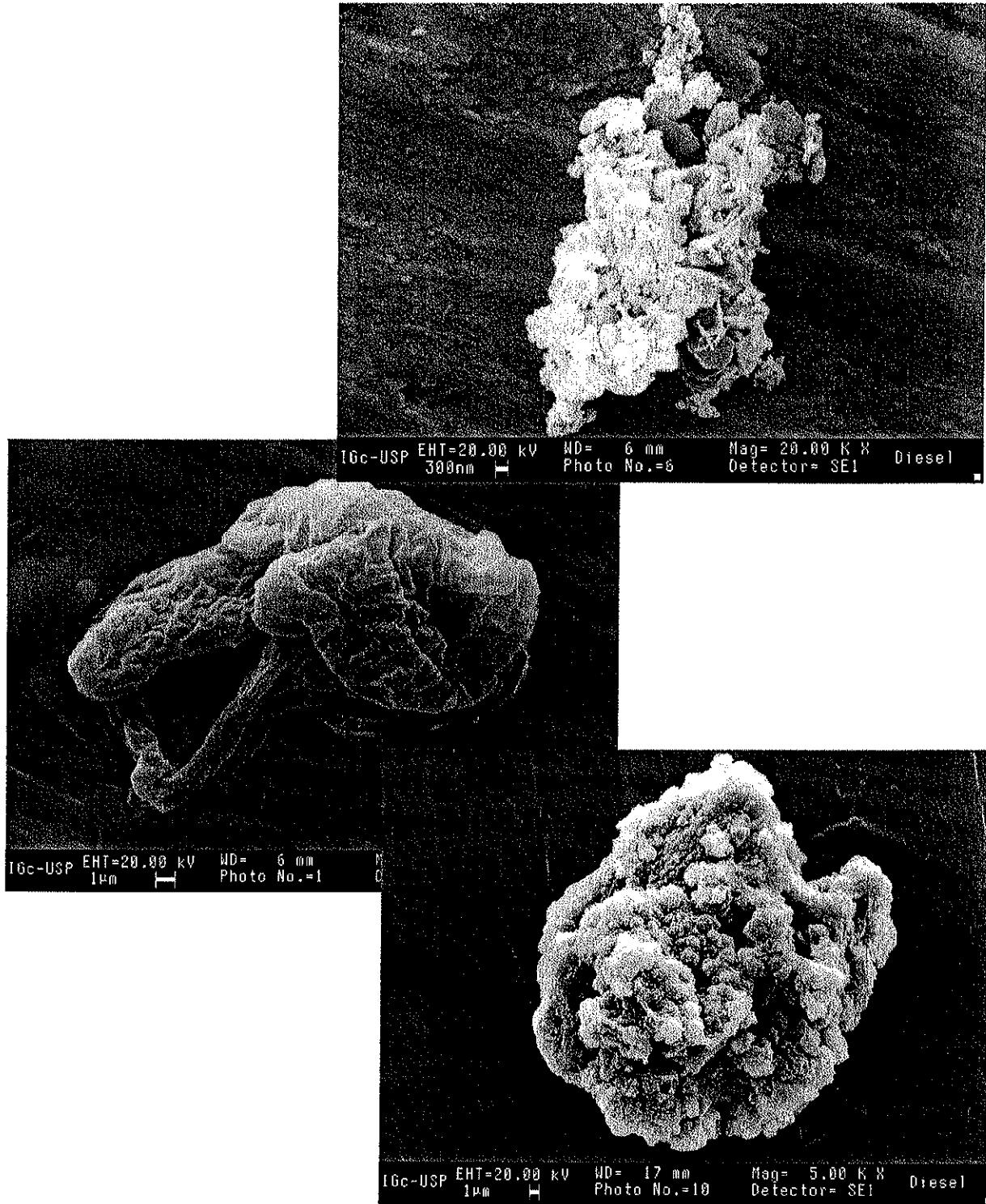


Imagen 3.2 Partículas amostradas no escapamento de carro com motor a diesel catalizado. (Analise qualitativo por MEV).

3.2 e 3.3. observam-se partículas amostradas nos escapamentos de carros. Elas são as partículas maiores que não conseguiram sair à atmosfera. Ainda assim, seus tamanhos flutuam a níveis micrométricos.

As imagens correspondem a análise de microscopia eletrônica de varredura feitas no microscópio LEO modelo 440i do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. As amostras em acetona foram depositadas sobre porta amostra de alumínio com recobrimento de ouro. Depois de quatro horas de secagem submete-se novamente a recobrimento de ouro para garantir boa condutividade elétrica do feixe de electrons sobre a amostra. Operou-se em condições de trabalho para aumento médio utilizando 20Kvolt de tensão de aceleração de electrons e distância de trabalho de 5 mm.

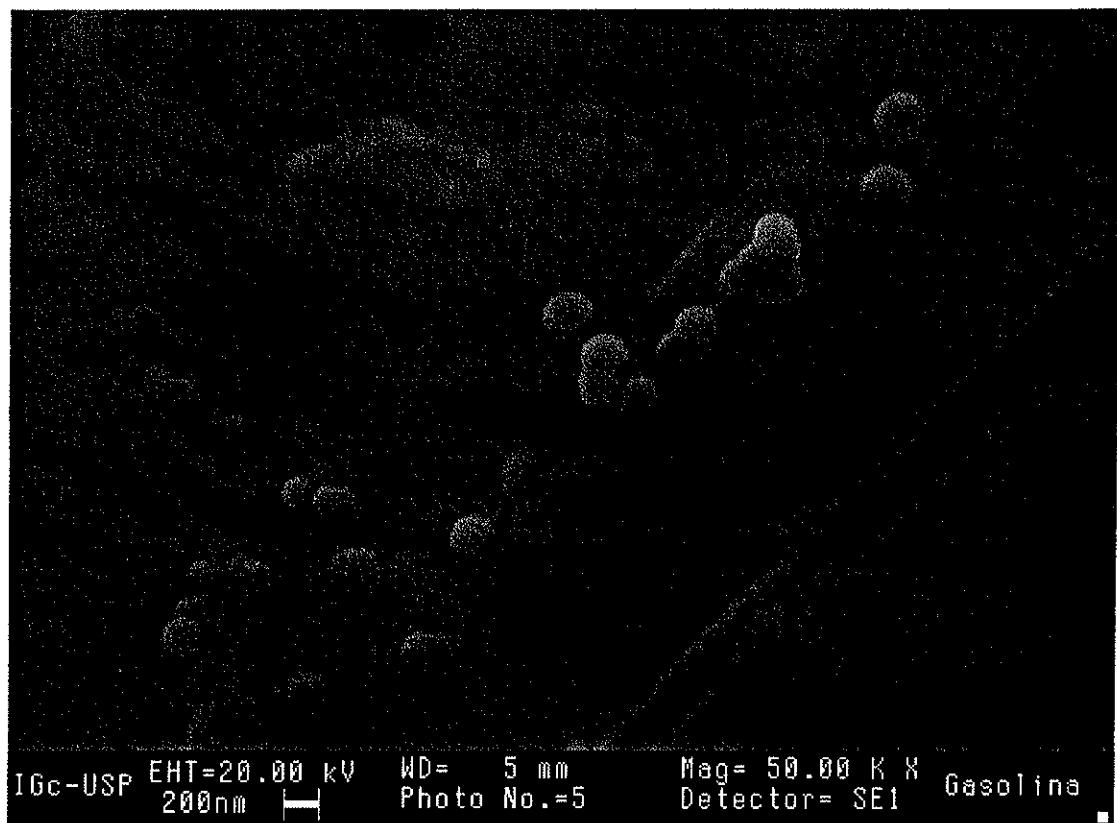


Imagen 3.3 Partículas de forma esférica detetado no escapamento dos carros. (MEV).

As partículas de diesel e gasolina foram "lavadas" com acetona para eliminar os compostos orgânicos facilmente evaporáveis e que pudessem no vácuo do instrumento.

Os materiais orgânicos que se observam nas imagens correspondem a compostos totalmente insolúveis.

Junto aos aglomerados encontrados no escapamento dos carros observam-se pequenas partículas de óxido de alumínio (Imagem 3.3). Foram interpretadas como produto do desgaste de peças dos motores, pois elas estavam nos resíduos de carros movidos tanto a motor diesel quanto a gasolina.

### **3.2. Fontes Naturais de Aerossóis**

O material particulado de origem natural pode ter sua origem em fontes geológicas, fontes biogênicas ou reações de fase gasosa.

#### **3.2.1. Fontes de origem geológica.**

Os materiais particulados mais comuns de origem geológica são as partículas dos solos continentais que são arrastadas pelo vento, poeiras oriundas de erupções vulcânicas e sais de origem marinha onde prevalecem os cloretos.

As características mineralógicas das partículas controlam a reatividade dos minerais tanto nas reações geoquímicas como nas reações com fluidos biológicos. Junto às variáveis como tamanho da partícula e forma, a solubilidade, a troca de íons, as propriedades de reatividade superficial desempenham um importante papel na determinação da toxicidade e carcinogênese das partículas. Vários autores têm trabalhado pesquisando a reatividade com fluidos biológicos de uma lista de minerais como olivina, caolinita, mica, sílica em todas suas formas, óxidos e

hidróxidos de alumínio e ferro, berlinita ou  $\text{AlPO}_4$ , asbesto e outros para determinar responsabilidades em diferentes casos de doenças como tuberculose, pneumoconiose, asbestose, fibrose e outros. (Guthrie, 1997)

O vulcanismo constitui uma das fontes de material particulado na atmosfera. Entre erupções, as partículas presentes no ar consistem de lava finamente dividida com ácido sulfúrico contendo sais dissolvidos. Nestes eventos, o enxofre é emitido principalmente como  $\text{SO}_2$ , que é oxidado a  $\text{SO}_4^{=}$ . Os eventos paroxismais resultantes da movimentação do magma incrementa a massa da cinza vulcânica ejetada, reduzindo grandemente o recobrimento de ácido sulfúrico nas partículas. O tamanho da maioria das partículas é submicrométrico. O enxofre, cloro e bromo são emitidos na forma gasosa como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HBr}$  e posteriormente transformados em partículas. O mercúrio é um caso especial em que sua pressão de vapor é apreciável. Tem sido sugerido que a emissão vulcânica seria a responsável do enriquecimento em elementos traço no background natural do aerossol. Outros processos têm sido considerados para explicar este enriquecimento.

### 3.2.2. Fontes Biogênicas de Material Particulado

Outros processos diferentes aos analisados no anterior, podem ter responsabilidade no enriquecimento de elementos contaminantes na atmosfera. Processos biológicos como metilação de elementos traços por microorganismos contribuem com este processo de contaminação ambiental e os hidrocarbonetos voláteis podem ter sua origem na atividade metabólica das plantas. (Warner, 1988B)

Os vegetais são uma importante fonte biogênica de material particulado na forma de sementes, pólen, esporas, cera de folhas, resinas,etc., de tamanho entre 1 a 250  $\mu\text{m}$ .

### **3.2.3. Reações de fase gasosa como fonte de material particulado.**

Entre as partículas originadas da conversão de gás à partícula por reação de fase gasosa inorgânica, o sulfato é o mais notável constituinte dos aerossóis. Sua origem deve-se primariamente a conversão de  $SO_2$  de gás à partícula, fato que sugere a idéia de encontrar esta partícula em tamanhos na faixa de sub-micrometros. Neste tamanho, a condensação e coagulação são mais eficientes (Warnech, 1988 A).

Entre as reações orgânicas de fase gasosa podemos mencionar a oxidação de alguns hidrocarbonetos que podem produzir aerossóis na ausência de  $SO_2$ . Na presença de  $SO_2$ , a maioria dos alcenos são produtores eficientes de aerossóis. A habilidade dos alcenos de produzir aerossóis é incrementada quando o número de carbonos excede de seis. Para os terpenos não faz diferença a presença de  $SO_2$ .

### **3.3. Caracterização Química do material particulado proveniente dos solos da Cidade de Santiago.**

Como foi analisado nos capítulos anteriores, o maior processo de amostragem composta (composite) da crosta ocorre durante a alteração e erosão da parte exposta das rochas e finalmente, durante o transporte e deposição dos sedimentos clásticos. Baseado nesta premissa, considera-se que o processo geológico de sedimentação produz uma amostra representativa da crosta exposta na área em estudo. Com este propósito, sedimentos dos Rios Mapocho, Maipo e Zanjón de la Aguada foram amostrados para comparar os resultados obtidos com aqueles do material particulado atmosférico.

A química da fonte dos sedimentos é mostrada com maior claridade na fração argilosa. O conteúdo das terras raras nos permite conhecer a origem dos

sedimentos. Com o objetivo de caracterizar o conteúdo de elementos maiores, elementos pesados e elementos de terras raras dos Rios Mapocho, Maipo, Zanjón de la Aguada e San Francisco foram amostradas nos pontos importantes quanto ao interesse meio-ambiental. Foi medido o pH e EH nestes pontos e foi escolhida para analisar a fração menor que 37 $\mu$ m. (Fig. 3.1)

### 3.3.1 Amostragem e Procedimentos de Laboratório

Os pontos de amostragem são, geralmente, de fácil acesso e, de preferência nos lugares de fluxo normal da água. As amostras representam material:

- antes do ingresso do rio na parte habitada da cidade para ter amostras sem contaminação antropogênica.
- dentro do setor de maior densidade populacional da cidade e com maiores possibilidades de sofrer contaminação.

Do rio principal - o Rio Maipo- analisaram-se seis amostras, 5 do Rio Mapocho, 5 do Zanjón de la Aguada e 4 do Rio San Francisco (fig. 3.2) Cada amostra foi tirada do leito do rio com um dispositivo de PVC de 60 cm de diâmetro interno entre 30 a 50 cm de profundidade, conforme a altura da coluna de água.

Escolheu-se, quando possível, pontos onde a granulometria era abaixo de 2mm. A seguir, procedeu-se a extração da maior quantidade de ar possível, envolvendo a amostra em papel celofane e pressionando, e em seguida, guardada num recipiente de polietileno, dotado de tampa hermética.

Na amostragem, foram medidos acides (pH) e potencial redox (EH) de cada amostra. Escolheu-se a fração menor que 37 $\mu$ m. A preparação das amostras constou dos seguintes procedimentos:

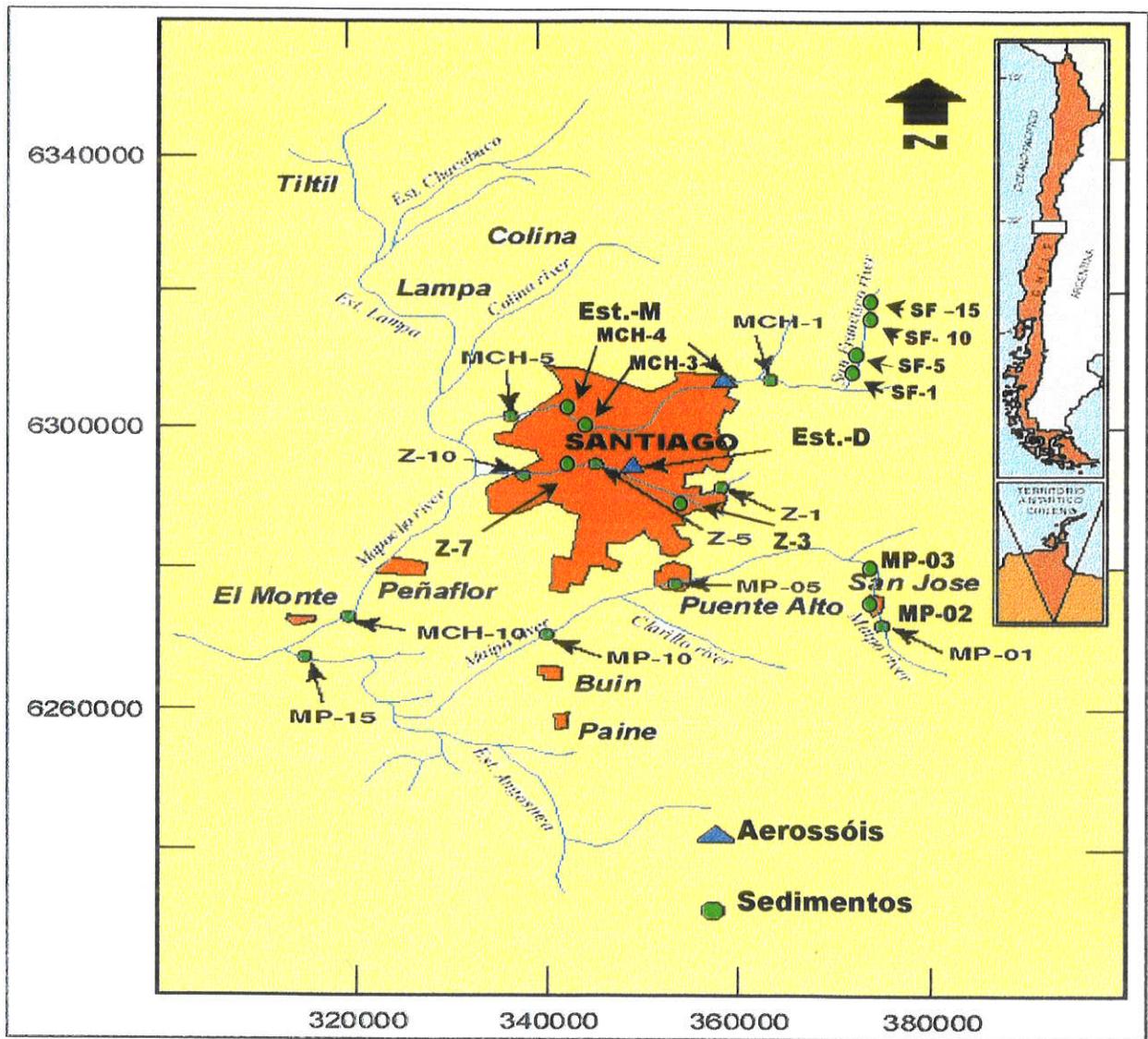


Figura 3.2.- Mapa de localização das amostra

- Eliminação do água intersticial: a água intersticial é eliminada em duas etapas:
  - 1ª Etapa: a amostra é centrifugada a 3000 RPM
  - 2ª Etapa: a amostra é secada a baixa temperatura.
  - quarteamento da amostra: é selecionada uma amostra representativa.
  - Peneiragem: separação da fração menor de  $37 \mu\text{m}$ .

### 3.3.2. Análise Química de Elementos Maiores e Pesados e Terras Raras

Analises dos elementos Si, Al, Ca, K, Ti, Mn, Fe, P e os elementos traços Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Cr, V, Cd e Pb da fração dos sedimentos menor que  $37 \mu\text{m}$  foram procedidas usando-se um espectrômetro ICP-AES.

0,5g da amostra foi pesada num copo de teflon e os reagentes utilizados para a digestão química foram 5 ml de HF, 10ml de  $\text{HNO}_3$  e 7 ml de  $\text{HClO}_4$ . Depois do ataque, levou-se à secura total e o resíduo dissolvido com HCl, utilizando um balão volumétrico de 100ml. Finalmente, as soluções foram analisadas no espectrômetro ICP-AES Perkin Elmer.

Para determinar Cr e Ba, 0,25g de amostra foram reagidas por fusão num cadinho de Pt com  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (2:1) e dissolvida a seguir, o produto da reação com  $\text{HNO}_3$  e água destilada até completar volume de 50ml. Posteriormente foi analisada no ICP-AES. Os resultados das análise químicas de elementos maiores e elementos pesados aparecem nas Tabelas 2.1. e 2.2 do anexo 2.

As análises de terras raras (ETR) foram feitas no Laboratório Limpo classe 100 do SERNAGEOMIN. Reagentes e água foram purificados mediante destilação sub-boiling, para assegurar qualidade das análises. Na aferição das análises utilizaram-se dois padrões internacionais USPCC-1 e BJ-3.

0,5 g. de amostra foram atacados durante uma semana a 120°C com uma mistura de HF e HNO<sub>3</sub> na proporção de 1 : 2 em bombas de teflon Savillex. Restante dos ácidos foram evaporados até secura completa. A amostra é dissolvida com HCl. Os ETR foram separados por meio de uma coluna de quartzo de 20 cm de altura e 1cm de diâmetro carregada com resina catiônica AG50W-X8 (200-400 mallas) usando 79 ml de HCl 2,5N para desprezar os elementos alcalinos, alcalino-terrosos, metais de transição e as terras raras recolhidas, a seguir, com 70 ml de HCl 6,2N. Após evaporar até secura é dissolvida em ácido nítrico 10% em volume e foram analisadas por espectrometria de emissão com plasma em um equipamento da marca Jobin Yvon, modelo JY 70 Plus, modo seqüencial.

Os resultados da análise de ETR raras acham-se na Tabela 2.3. do Anexo 2.

### **3.3.3.- Avaliação da Contaminação dos Sedimentos dos Rios Mapocho, Maipo e Zanjón de la Aguada Utilizando SiO<sub>2</sub> e Nd como Traçadores.**

O principal problema para avaliação da contaminação é o de saber discriminar a contaminação antropogênica do "background" resultante de contribuições de origem natural. Em uma amostra de material particulado do ar, onde há tanto pó dos solos como de material particulado antropogênico, é essencial reconhecer a participação de elementos contaminantes de cada uma das fontes.

Para avaliar o conteúdo em Pb dos sedimentos dos rios Mapocho, Maipo e Zanjón de la Aguada, procurou-se uma amostra sem contaminação antropogênica tendo como base dados de análises químicas. Como referência para a normalização dos resultados foi escolhido o elemento Si que é um componente maior específico dos materiais geológicos nos sedimentos clásticos, contribuído exclusivamente

pelos componentes geológicos das amostras. Baseado nestas considerações foram definidos fatores de enriquecimento relativos ao Si.

Se  $C$  é a concentração, o fator de enriquecimento com relação ao Si, na forma de  $\text{SiO}_2$ , é definido como:

$$[C_A / C_{\text{Si}}]_{\text{amostra}}$$

$$\text{FE}_{\text{Si}}^A = \frac{\text{_____}}{[C_A / C_{\text{Si}}]_{\text{padrão}}}$$

Escolheu-se a amostra Z-1 como amostra padrão, uma vez que cumpria com as premissas de que fosse livre de contaminação antropogênica e situado longe de mineralizações. Esta amostra foi coletada junto a Quebrada Macul, antes de ingressar Santiago e antes de cruzar o Canal Las Perdices. Foram definidas as razões dos elementos neodímio, chumbo, cromo e cobre com relação ao Silício para normalizar o restante das amostras. O elemento cromo é característico de eventos de contaminação antropogênica e o cobre deverá marcar as proximidades de mineralizações. Os fatores de enriquecimento em relação ao Si estão na tabela 3.1. e foram graficados na figura 3.1. No anexo 2, página 5, é incluído um exemplo de cálculo.

**Tabela 3.1. Fatores de Enriquecimento em Relação ao Si pela Contaminação em Elementos Pesados dos Sedimentos dos Rios Mapocho, Zanjón de la Aguada, Maipo e San Francisco**

Amostra [A]	Nd/SiO <sub>2</sub>	[FE <sup>Nd</sup> <sub>Si</sub> ] <sub>A</sub>	Pb/SiO <sub>2</sub>	[FE <sup>Pb</sup> <sub>Si</sub> ] <sub>A</sub>	Cr/SiO <sub>2</sub>	[FE <sup>Cr</sup> <sub>Si</sub> ] <sub>A</sub>	Cu/SiO <sub>2</sub>	[FE <sup>Cu</sup> <sub>Si</sub> ] <sub>A</sub>
Mch-1	0,46	0,96	0,46	1,21	0,78	1,22	17,53	12,89
Mch-3	0,50	1,04	1,26	3,32	1,12	1,75	3,69	2,71
Mch-4	0,44	0,91	1,01	2,65	1,16	1,81	1,64	1,20
Mvch-5	0,57	1,18	1,06	2,78	1,29	2,02	2,21	1,62
Mch-10	0,43	0,89	0,93	2,45	1,23	1,92	3,21	2,36
Z-1	0,48	1,00	0,38	1,00	0,64	1,00	1,36	1,00
Z-3	0,47	0,99	0,97	2,55	1,14	1,78	2,28	1,67
Z-5	0,41	0,85	0,96	2,52	2,17	3,39	2,06	1,51
Z-7	0,51	1,06	1,92	5,05	1,92	3,00	3,69	2,71
Z-10	0,69	1,43	4,57	12,02	4,10	6,40	26,79	19,79
Mp-1	0,53	1,10	3,32	8,74	1,24	1,94	12,53	9,21
MP-2	0,43	0,89	1,81	4,76	1,13	1,76	8,29	6,10
Mp-3	0,41	0,85	1,81	4,76	0,99	1,55	1,44	1,06
Mp-5	0,47	0,98	0,62	1,63	0,94	1,47	1,40	1,03
Mp-10	0,50	1,04	0,67	1,76	1,03	1,60	1,38	1,01
Mp-15	0,44	0,91	0,60	1,58	0,82	1,28	1,23	0,90
SF-1	0,51	1,06	1,94	5,10	1,83	2,85	5,94	4,36
SF-5	0,45	0,93	1,06	2,79	0,63	0,98	198,2	145,6
SF-10	0,48	1,0	1,94	5,10	0,98	1,53	156,1	114,7
SF-15	0,55	1,14	3,26	8,57	1,47	2,29	75,0	55,1

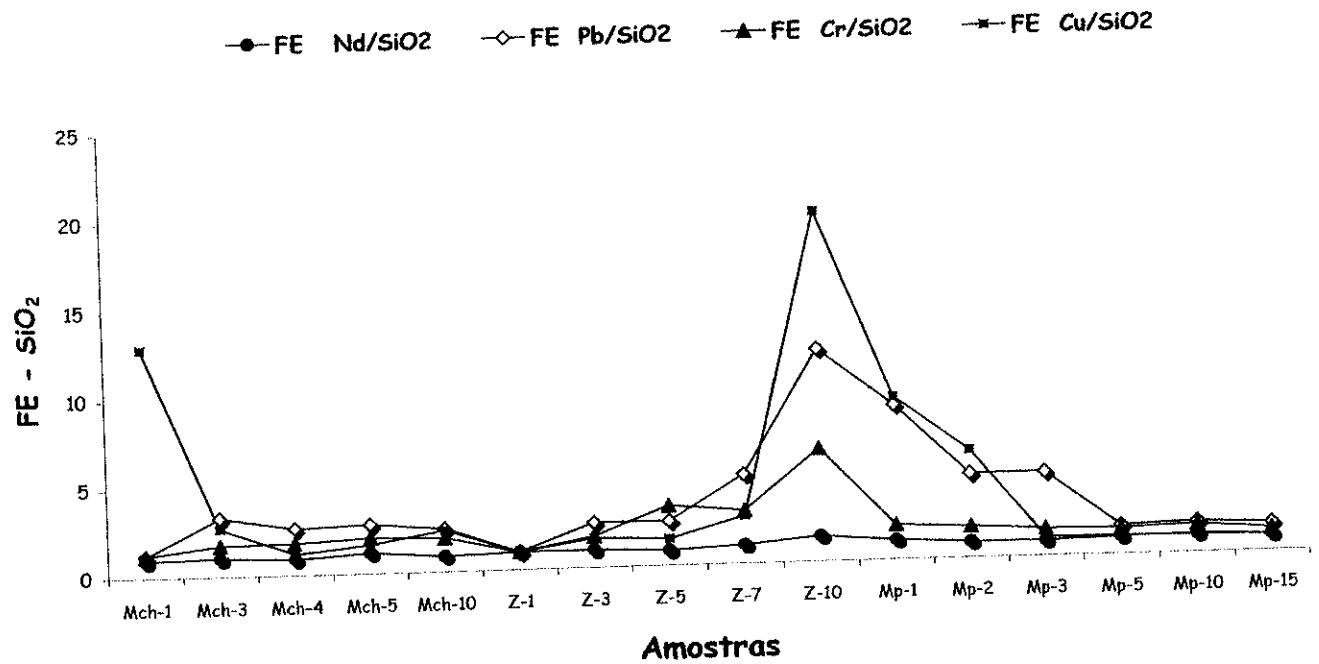


Figura 3.3. Fatores de Enriquecimento do Pb, Cr e Cu em Relação ao  $\text{SiO}_2$  dos Rios Mapocho, Zanjón de la Aguada e Maipo

Os sedimentos do Rio Mapocho mostram uma contaminação de chumbo que varia entre 20% a mais do que o padrão antes da entrada na cidade, no distrito mineiro Andina-Disputada de mediana a grande mineração (amostra Mch-1, antes do esteiro Arrayan) até mais de três vezes o padrão depois de atravessar Santiago com leito revestido.

A contaminação do Zanjón de la Aguada, que apresenta a amostra de menores teores de elementos pesados no inicio de seu leito, mostra o maior teor de elementos pesados depois de atravessar o aterro sanitário de Lo Errázuriz onde os

valores de cromo são até 6 vezes o valor padrão; os teores de chumbo chegam a ser 12 vezes e o de cobre quase que 20 vezes o padrão definido.

Os sedimentos do Rio Maipo mostram valores altos de Fatores de enriquecimento de Cu, Pb e Cr no setor da pré-cordilheira onde estão situadas as jazidas da franja metacromática da Cadeia andina no distrito mineiro *El Volcan*. Estes oscilam para cobre entre 6,10; e 9,21; entre 4,76 e 8,74 para chumbo e entre 1,94 e 6,40 para cromo. Logo no seu percurso pelo vale os valores tendem a ficar perto do valor padrão com valores oscilando entre 1,76 e 1,58 para chumbo, 1,28 e 1,60 para Cr e 0,90 e 1,03 para cobre.

A variação dos Fatores de Enriquecimento do Nd em relação ao Si,  $FE_{Si}^{Nd}$ , mostram estabilidade em torno a valor 1 o que representa sua independência em relação às variações com a contaminação. (ver fig. 3.3).

Observando que o Nd varia em concordância com as características naturais dos sedimentos devido às suas características químicas de grande estabilidade e a dificuldade de separação da estrutura cristalina, definimos o fator de comparação dos elementos contaminantes em relação ao Nd como:

$$FE_{Nd}^A = \frac{[C_A / C_{Nd}]_{amostra}}{[C_A / C_{Nd}]_{padrão}}$$

**Tabela 3.2. Fatores de Enriquecimento em Relação ao Nd pela Contaminação em Elementos Pesados dos Sedimentos dos Rios Mapocho, Zanjón de la Aguada, Maipo e San Francisco**

Amostra [A]	Pb/Nd	[FE <sup>Pb</sup> Nd] <sub>A</sub>	Cr/Nd	[FE <sup>Cr</sup> Nd] <sub>A</sub>	Cu/Nd	[FE <sup>Cu</sup> Nd] <sub>A</sub>
Mch-1	0,99	1,25	1,68	1,35	37,8	13,0
Mch-3	2,50	3,16	2,23	1,67	7,35	2,59
Mch-4	2,29	2,90	2,64	1,98	3,74	1,32
Mch-5	1,87	2,36	1,94	1,45	3,91	1,38
Mch-10	2,15	2,72	2,85	2,14	7,41	2,62
Z-1	0,79	1,00	1,33	1,00	2,83	1,00
Z-3	2,09	2,65	2,45	1,84	4,90	1,73
Z-5	2,34	2,96	5,31	3,99	5,02	1,77
Z-7	3,77	4,77	3,77	2,83	7,24	2,56
Z-10	6,68	8,45	5,98	4,50	39,73	14,00
Mp-1	6,30	7,97	2,36	1,77	23,8	8,40
MP-2	4,17	9,95	2,60	1,95	19,1	6,75
Mp-3	4,35	5,50	2,39	1,80	4,48	1,22
Mp-5	1,28	1,62	2,20	1,65	2,93	1,03
Mp-10	1,34	1,70	2,07	1,55	2,76	0,97
Mp-15	1,35	1,71	1,86	1,35	2,78	0,98
SF-1	3,81	4,82	3,59	2,70	116,0	41,3
SF-5	2,18	2,76	1,30	0,98	409,1	144,5
SF-10	4,01	5,06	2,04	1,53	323,4	114,1
SF-15	5,92	7,49	2,67	2,00	136,1	48,09

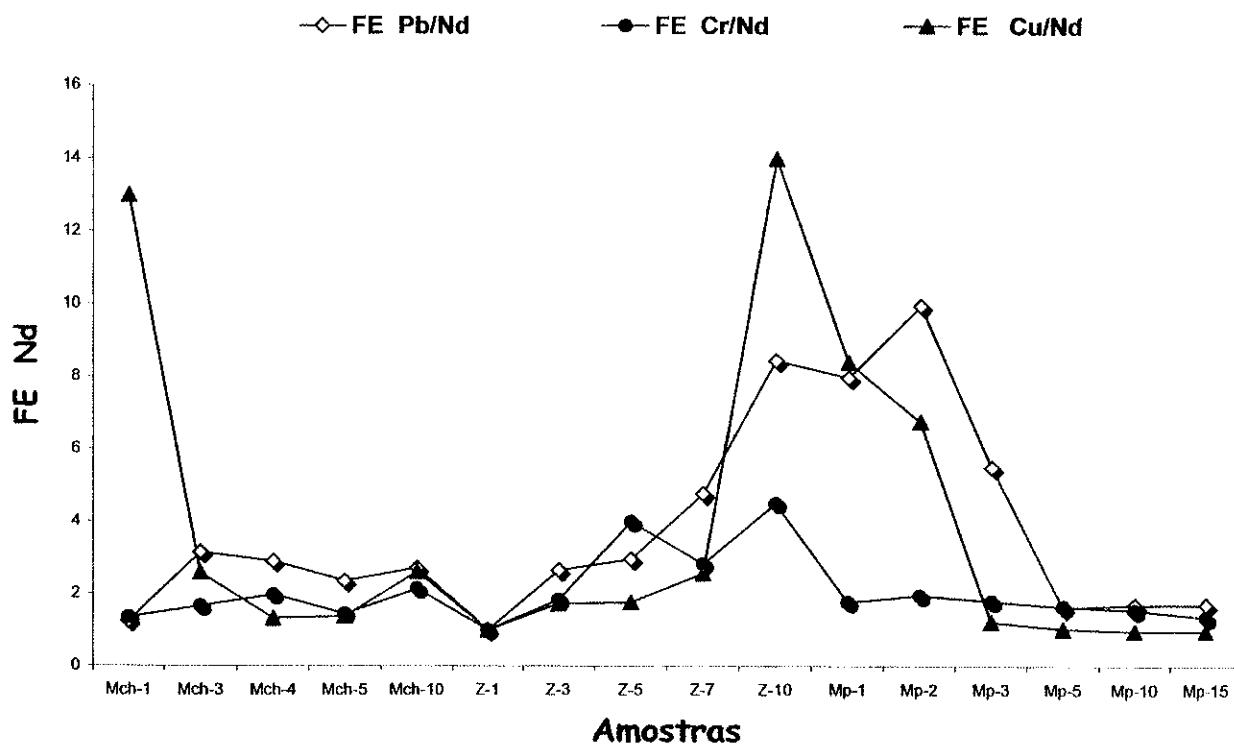


Figura 3.4 Fatores de Enriquecimento do Pb, Cr e Cu em Relação ao Nd Dos Rios Mapocho, Zanjón de la Aguada e Maipo

A vantagem de se definir os fatores de enriquecimento em relação ao Nd é a possibilidade de determinar os teores de neodímio e chumbo da mesma amostra mediante análise química por espectrometria de massa de termoionização ou ICP-massa nas amostras de material particulado do ar.

Na tabela 3.2. estão os valores dos Fatores de Enriquecimento em relação ao neodímio das amostras de sedimentos dos rios Mapocho, Zanjón de la Aguada e Maipo aparecem graficados na figura 3.4.

Em geral, os padrões das curvas de Fatores de Enriquecimento em relação ao neodímio para os Rios da bacia de Santiago são congruentes com os padrões das curvas para os fatores de Enriquecimento em relação ao silício. Ao longo do percurso dos rios Mapocho, Zanjón de la Aguada e Maipo são observadas as mesmas variações que indicam a presença de minerações ou contaminação antropogênica própria da cidade.

#### CAPITULO IV

### ISÓTOPOS DE Sr, Nd e Pb APLICADOS À CARACTERIZAÇÃO DE AEROSSÓIS E DAS FONTES DE CONTAMINAÇÃO

Nos aerossóis coletados na cidade de Santiago, têm sido verificado a presença por MEV de minerais de tamanho submicrométrico que deveriam ser portadores de todas as características da rocha original apresentando as alterações sofridas por intemperismo e seguida pelo processo físico ao entrar na atmosfera.

O material particulado inorgânico tem sido motivo de especial atenção na área da saúde pública nos últimos anos, pela comprovação de sua atividade cancerígena (Guthrie, 1997).

Os isótopos certos elementos como Sr, Nd e Pb guardam a história do material de que formam parte. Estes elementos, extensivamente utilizados na área da geocronologia, podem ser uma ferramenta para a caracterização do material particulado gerado nas grandes cidades.

Chumbo, é um excelente traçador isotópico natural dos materiais terrestres entre os quais incluímos água, vegetais, material particulado do ar e principalmente rochas e minerais. Na geoquímica isotópica, o estudo do chumbo em carbonatos e sulfatos sedimentares tem alcançado grande importância à medida que aumenta o interesse pelo estudo do ambiente, porquanto os dados mineralógicos, químicos e isotópicos obtidos dão uma descrição da evolução do ambiente e da crosta.

Das três razões isotópicas do chumbo,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , a última é a mais sensível às variações provocadas pelos processos contaminantes e pode ser usada como traçador do grau de contaminação. As variações da razão

isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  permitem obter inferências sobre antecedentes da origem das fontes contaminantes, além do grau de contaminação.

As fontes de chumbo antropogênico são de difícil caracterização pelos métodos tradicionais de análise química. A espectrometria de massas é uma técnica apropriada para analisar chumbo de amostras ambientais devida não propriamente a baixos níveis de detecção, mas à obtenção de razões isotópicas de alta precisão que asseguram valores confiáveis nos resultados para as devidas avaliações e inferências. Um exemplo que nos permite apreciar o potencial da análise isotópica nos problemas do chumbo nos seres humanos é o trabalho de Gulson et al. (1994a), que investigou as fontes de contaminação de chumbo na comunidade mineira de chumbo de Broken Hill, New South Wales, Austrália.

Uma das mais importantes fontes de contaminação ambiental de chumbo tem sido o chumbotetraetila usado como aditivo antidetonante na gasolina desde 1923. Em 1965, Chow e Johnstone publicaram os resultados de sua pesquisa pioneira em que se procurou os contaminantes nos aerossóis da bacia de Los Angeles, Califórnia. Analisaram 5 gasolinas, neve e sedimentos do Oceano Pacífico e destacaram a importância de um adequado controle na contaminação antropogênica do ar. As médias das razões  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ , das gasolinas foram 17,92, 1,145 e 0,4728; o aerossol mostrou razões 18,04, 1,154 e 0,4746 e os sedimentos do Oceano Pacífico 18,73, 1,197 e 0,4836. Em 1997, Erel e colaboradores determinaram as razões isotópicas em gasolinas com chumbotetraetila como aditivo e sem chumbo (Erel et als. 1997). Estes valores aparecem na tabela 4.1

**Tabela 4.1. Composições isotópicas em gasolinas da Cidade de Jerusalém (1995) (Ereis et al., 1997).**

	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Gasolina 91	1,105=0,007	2,152=0,003
Gasolina 96	1,114=0,006	2,145=0,002
sem chumbo	1,126=017	2,126=0,015

O estudo da contaminação de água potável pela existência de encanamentos de chumbo ou de soldas contendo chumbo, que poderiam contribuir com alguns males à saúde da população, foi abordado por Gulson e colaboradores (1994b).

A presença de chumbo antropogênico no ambiente data desde 4500 anos atrás (Shirahata et al, 1980). Tatsumoto e Patterson (1963) demonstraram que as águas superficiais do Oceano Pacífico e Mar Mediterrâneo contêm 10 vezes mais Pb em solução que as águas a 1000 metros de profundidade. Em lugares como a Bahia de Tóquio, as variações nas características isotópicas do chumbo acumulado são devidas ao desenvolvimento industrial de Japão conforme estudos realizados por Hirao et al. (1986).

**Tabela 4.2 Resumo Dos Resultados Obtidos Para Composições Isotópicas No Hemisfério Sul (Bollhöfer E Rosman, 2000).**

	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Brasil e Argentina	1,141 - 1.184	$2,416 \pm 2,442$	17,77-18,57
México	1.188 - 1.197	$2,452 \pm 2,463$	$18,46 \pm 18,73$
Chile	$1,063 \pm 1,094$	$2,337 \pm 2,373$	$16,46 \pm 17,13$
África	$1,067 \pm 1,090$	$2,340 \pm 2,358$	$16,53 \pm 16,99$
Austrália e Nova Zelândia (1994 - 1995)	$1,060 \pm 1,193$	$2,324 \pm 2,445$	$16,08 \pm 18,54$
Austrália e Nova Zelândia (1997)	$1,072 \pm 1,112$	$2,342 \pm 2,398$	$16,55 \pm 17,36$
Santiago de Chile (1)	$1,150 \pm 0,001$	$2,413 \pm 0,001$	$17,95 \pm 0,02$
Santiago de Chile (2)	$1,182 \pm 0,001$	$2,436 \pm 0,001$	$18,48 \pm 0,02$

Bollhöfer e Rosman (2000) coletaram entre 1994 e 1999, com a colaboração dos cientistas locais, amostras de aerossóis em mais de 70 lugares diferentes do hemisfério sul e mediram-se as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . As razões mais baixas foram determinadas na África, Austrália e América do Sul. As razões isotópicas medidas no hemisfério sul estão resumidas na tabela 4.2.

#### 4.1. Geoquímica do Estrôncio

O estrôncio, elemento do grupo dos alcalino-terrosos, acompanha o Ca no ciclo geoquímico, substituindo-o nos minerais. O íon  $\text{Sr}^{++}$  possui um raio iônico de 1,13 Å, muito menor que o  $\text{Rb}^+$  original (1,48 Å) portanto sua mobilidade é potencialmente maior.

A composição isotópica do Sr em circulação na hidrosfera depende da razão  $[^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}]$  das rochas que interagem com a água na superfície da Terra. Estrôncio liberado na solução é homogeneizado isotópicamente pela mistura durante o transporte até chegar ao oceano ou a uma bacia fechada nos continentes. Daí o Sr retorna no ciclo da rocha por coprecipitação com carbonato de cálcio.

A desagregação química das rochas nos continentes libera o Sr em solução nos lagos, rios e águas subterrâneas. A composição isotópica deste Sr é variável e depende não só da idade da rocha e da razão Rb/Sr da rocha, senão também da solubilidade dos diferentes minerais que estão presentes. Quando as rochas são constituídas de vários minerais, o Sr liberado não tem exatamente a mesma composição isotópica da rocha porque os minerais que contêm Rb, como as micas ou feldspatos potássicos são mais resistentes ao intemperismo químico que os minerais ricos em Sr como plagioclasio ou calcita. Por essa razão, Sr é perdido mais

rapidamente da rocha exposta ao intemperismo pela ação de agentes atmosféricos que o Rb e a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  do Sr na solução é geralmente menor que a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da rocha alterada. Portanto a razão Rb/Sr da rocha submetida a intemperismo aumenta, e há uma tendência a se enriquecer no isótopo radiogênico  $^{87}\text{Sr}$ .

Como resultado, o Sr será eficiente como traçador para estudar os rios que fluem através de diferentes rochas ou para reconhecer os movimentos das águas subterrâneas na superfície (Faure, 1986)

#### 4.2. Geoquímica do Neodímio

Neodímio e Samário são dois dos 15 elementos de Terras Raras do Grupo IIIB do sistema Periódico. As Terras Raras ocorrem como elementos traço nos minerais formadores de rochas, substituindo íons maiores. Os minerais possuem alta seletividade na admissão de elementos de terras raras (ETR) na estrutura cristalina. Feldspatos, biotitas e apatitas tendem a concentrar terras raras leves, enquanto que piroxenios, anfíbolios e granadas comumente concentram as terras raras pesadas. Esta seletividade afeta a concentração dos ETR nas rochas onde ocorrem e pode ser utilizada para o estudo da história geológica destas rochas.

O  $^{147}\text{Sm}$  é radiativo e decai por emissão  $\alpha$  ao isótopo estável  $^{143}\text{Nd}$ . Este esquema de decaimento é utilizado na datação das rochas. Além disso, o aumento dos isótopos radiogênicos  $^{143}\text{Nd}$  e  $^{87}\text{Sr}$  proporciona antecedentes da evolução química das rochas ígneas.

As razões Sm/Nd de rochas sedimentares detriticas são similares aos da rocha ígnea ou metamórfica das quais derivam. É possível concluir que intemperismo químico, transporte, deposição e diagênese não alteram as razões Sm/Nd dos

sedimentos, enquanto que as razões Rb/Sr aumentam pela adsorção preferencial de Rb pelas argilas.

A composição isotópica de Nd na água do mar varia regionalmente nos oceanos maiores porque depende das idades e das razões Sm/Nd das rochas nos respectivos continentes e principalmente devido ao tempo de residência ser menor (ca. 300 anos) do que o tempo de mistura dos oceanos estimado em cerca de 1000 anos.

#### 4.3 Geoquímica do Chumbo.

O Chumbo é um elemento comum nas rochas e ocorre como elemento traço ou como constituinte principal de certos minerais de chumbo, como por exemplo, a galena. Possui quatro isótopos naturais  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{204}\text{Pb}$ . O  $^{208}\text{Pb}$  é gerado pelo decaimento radiativo de  $^{232}\text{Th}$  enquanto os isótopos  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}$  são produtos de decaimento radiativo em série de  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ , respectivamente. O isótopo  $^{204}\text{Pb}$  não é radiativo e considera-se um isótopo estável de referência.

A composição isotópica de Pb nos diferentes tipos de rochas é um registro dos ambientes químicos onde o Pb residiu ou derivou podendo ter sido: manto, crosta ou minérios de Pb e U. Cada um destes ambientes possui razões U/Pb e Th/Pb típicas que caracterizam a evolução isotópica do Pb e podem fornecer importantes informações petrogenéticas.

As razões U/Pb e Th/Pb são alteradas durante a geração ou fracionamento magmático, por processos hidrotermais e metamórficos, ou também pelo intemperismo e outros processos de alteração à baixa temperatura na superfície da Terra. A composição isotópica de uma amostra que contém Pb pode ser modificada

pelo decaimento de U e Th ou pela mistura de Pb de diferentes composições isotópicas. O resultado destes processos refletem composições isotópicas de Pb de rochas e minerais de minérios com variações complexas e resultantes da sua história geológica.

As composições isotópicas de Pb nos diferentes reservatórios terrestres são conhecidas através de modelos da evolução isotópico de Pb.

#### 4.3.1. Modelo de Holmes-Houtermans ou Modelo de Estagio Simples.

Este modelo, apresentado simultaneamente por Holmes (1946) e Houtermans (1946), assume que a Terra originalmente era um fluido homogêneo com U, Th e Pb uniformemente distribuído e que a composição isotópica do Pb primário era a mesma em qualquer lugar. Assim que a Terra tornou-se sólida, surgiram pequenas diferenças na razão U/Pb e esta razão mudou, nas diferentes regiões, somente como resultado de decaimento radioativo de U a Pb. No momento da formação de minérios de Pb comum, como a galena, o Pb foi separado de U e Th e sua composição isotópica permaneceu constante no tempo

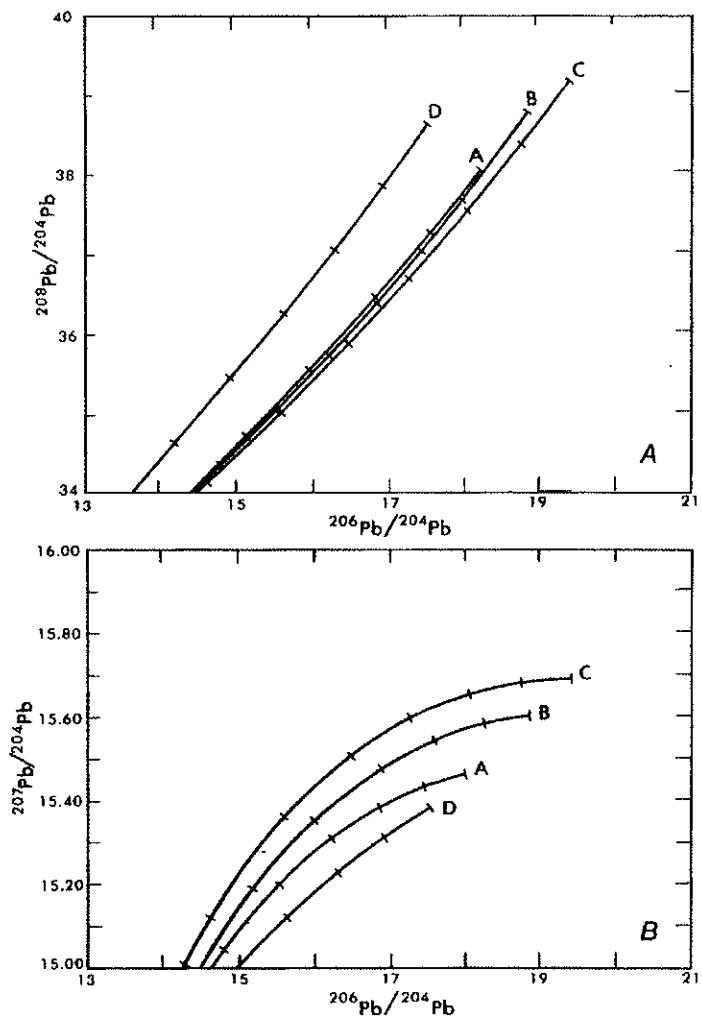
Assim, o modelo Holmes-Houtermans estima que a razão isotópica de qualquer amostra de Pb comum, em termos de uma história de um estagio simples, ou seja, assume que o Pb radiogênico é produzido pelo decaimento de U e Th na região fonte e que o Pb resultante (primário e radiogênico) é separado de seus predecessores e incorporado aos depósitos de galena. A composição isotópica do Pb da galena não muda porque o minério não contém nem U ou Th.

#### **4.3.2. Modelo de Stancey e Kramer ou de Duplo Estagio.**

Considerando discrepâncias entre os dados de muitos depósitos minerais e suas idades, Stancey e Kramer (1975) desenvolveram um modelo de duplo estagio. A evolução isotópica de Pb teria começado, com razões isotópicas primárias, há 4,57 Ga atrás e que as médias do Pb crustal atual seriam;  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,700$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,628$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,63$ , valores estes derivados da média da composição isotópica de Pb em rochas sedimentares e vulcânicas depositadas nos oceanos e também de isócronas Pb-Pb de rochas graníticas antigas que intersectam em um ponto comum com valores das razões isotópicas de Pb coincidentes com as da média da rocha crustal. Neste modelo, é considerado que Pb evoluiu entre 4,57 e 3,70 Ga em um reservatório com razões  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  ( $\mu$ ) e  $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$  ( $\omega$ ) de 7,192 e 32,208, respectivamente. O segundo estágio começa há 3,70 Ga representa o ponto inicial de evolução até hoje. Os valores de  $\mu$  e  $\omega$  teriam mudado conforme considerações acima para 9,735 e 36,837, respectivamente.

#### **4.3.3. Modelo dinâmico de evolução de Pb. Plumbotectônica**

O modelo desenvolvido por Doe e Zartman (1979) outorga antecedentes para o comportamento geoquímico de U, Th e Pb na dinâmica dos ambientes orogênicos e demais reservatórios terrestres internamente associados. A comunicação dinâmica entre a crosta superior, crosta inferior e manto produzem, neste modelo, os padrões da evolução isotópica do chumbo. A crosta oceânica por ter uma vida média curta não é considerada como reservatório.



**Figura 4.2.** Curvas de evolução gerados pelo Modelo plumbotectônico para manto (A), orogênese (B), Crosta superior que contribui à orogênese (C) e crosta inferior que contribui à orogênese (D). (Zartman e Doe, 1981)

Uma derivação formal matemática gera curvas de evolução isotópica do Pb do manto, da crosta superior e da crosta inferior que contribuem à orogênese. (Figura 4.2.). Nas curvas de evolução isotópica, segmentos em cada curva que indicam o tempo progressivo representam incrementos de 0,4 Ga.

#### **4.4 Analises Isotópicas de Amostras**

As amostras dividem-se em três grandes grupos: 1) aerossóis 2) sedimentos 3) material antropogênico. Os procedimentos químicos de ataque de amostras e separação dos elementos estrôncio e neodímio são detalhados no anexo3.

As amostras de aerossóis correspondem aos meses de Outubro de 1996 (32 filtros), fevereiro (28 filtros), maio (62 filtros) e Julho (62 filtros) de 1997. Entre as consideradas material antropogênico foram analisadas gasolinas de diferentes distribuidoras, diesel, pó proveniente de construção, material particulado de escapamentos de autos movidos a gasolina e diesel.

As amostras de sedimentos foram coletados dos leitos dos rios Mapocho, Maipo, Zanjón de la Aguada e Rio San Francisco. As Amostras dos três primeiros rios mencionados foram analisadas por elementos maiores, pesados e terras raras como descrito no capítulo 3.

##### **4.4.1 Análises Isotópicas de Sr e Nd**

Os elementos Sr e Nd das amostras foram analisadas por espectrometria de massa no espectrômetro de termoionização de fonte sólida VG modelo 354 dotado de 5 coletores tipo faraday e um detetor tipo Daly do Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências. O fracionamento isotópico que ocorre durante o processo de termoionização é corrigido assumindo-se a razão  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  igual a 0,7219. (Sato et al, 1994).

Nas Tabelas 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, estão os resultados das análises isotópicas das amostras de material particulado do ar de Santiago, dos sedimentos dos rios e das fontes fixas e móveis da cidade de Santiago.

**Tabela 4.3 Razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de Amostras de Ar Urbano de Santiago correspondentes a Primavera, Verão, Outono e Inverno. Estações de Monitoramento D (Centro da Cidade) e M ( Santiago-Leste)**

Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
1096D	$0,70578 \pm 0,00002$	$0,51244 \pm 0,00001$
0297D	$0,706193 \pm 0,00002$	n.a
0597D	$0,706264 \pm 0,00002$	n.a
0797D	$0,70599 \pm 0,00003$	$0,51237 \pm 0,00009$
1096M	$0,70579 \pm 0,00014$	$0,51254 \pm 0,00001$
0297M	$0,70558 \pm 0,00002$	$0,51262 \pm 0,00001$
0597M	$0,70578 \pm 0,00002$	$0,51261 \pm 0,00001$
0797M	$0,70640 \pm 0,00002$	$0,51254 \pm 0,00007$

**Tabela 4.4 Razões isotópicas de Sr e Nd de Sedimentos de Rios.**

Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	[ Sr ] ppm	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	[ Nd ] ppm
Mch-01	$0,70384 \pm 0,00002$	265,22	$0,51286 \pm 0,00001$	17,27
Mch-05	$0,70521 \pm 0,00001$	364,74	$0,51265 \pm 0,00001$	27,80
Mch10	$0,70529 \pm 0,00001$	356,62	$0,51266 \pm 0,00001$	21,96
Mp-01	$0,705216 \pm 0,00001$	351,66	$0,51265 \pm 0,00001$	25,85
Mp-02	$0,70524 \pm 0,00003$	N.A	$0,51266 \pm 0,00002$	22,62
Mp-05	$0,70538 \pm 0,00001$	390,25	$0,51260 \pm 0,00001$	25,79
Mp-10	$0,70523 \pm 0,00001$	660,82	$0,51262 \pm 0,00001$	29,11
Mp-15	$0,70518 \pm 0,00001$	446,01	$0,51265 \pm 0,00002$	28,78
Z-01	$0,70339 \pm 0,00002$	334,43	$0,51290 \pm 0,00001$	25,61
Z-03	$0,70501 \pm 0,00003$	N.A	$0,51268 \pm 0,00002$	24,91
Z-05	$0,70644 \pm 0,00084$	N.A	$0,51257 \pm 0,00001$	20,62
Z-07	$0,70553 \pm 0,00015$	N.A	$0,51266 \pm 0,00001$	26,51
Z-10	$0,70647 \pm 0,00017$	374,47	$0,51264 \pm 0,00001$	23,50
SF-05	$0,70406 \pm 0,00002$	N.A	$0,51285 \pm 0,00001$	25,31
SF-15	$0,70412 \pm 0,00002$	N.A	$0,51283 \pm 0,00001$	31,12

**Tabela 4.5.- Razões isotópicas de Sr e Nd de Rochas.**

Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	[ Sr ] ppm	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	[ Nd ] ppm
AG551	$0,70376 \pm 0,00003$	56	$0,51288 \pm 0,00001$	10
AG553	$0,70385 \pm 0,00003$	446	$0,51289 \pm 0,00001$	17
DS638	$0,70384 \pm 0,00002$	568	$0,51283 \pm 0,00001$	25
DS732	$0,70412 \pm 0,00006$	n.a.	$0,51284 \pm 0,00002$	n.a.
DS646	$0,70770 \pm 0,00005$	57	$0,51284 \pm 0,00002$	45

**Tabela 4.6.- Razões isotópicas de Sr e Nd de Mineralização**

Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	[ Nd ] ppm
Disputada	$0,704553 \pm 0,000019$	$0,512792 \pm 0,000015$	6,51
Mereditas	$0,704293 \pm 0,000020$	$0,512809 \pm 0,000012$	3,10

#### 4.4.2 Análises Isotópicas De Chumbo

Em estudos de geologia isotópica as razões isotópicas de chumbo são:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ; os isótopos  $^{206}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}$  originados no decaimento do urânio e  $^{208}\text{Pb}$  derivado do decaimento do Tório são relacionados ao único isótopo não radiogênico  $^{204}\text{Pb}$ . As publicações relativas à pesquisa do meio ambiente costumam apresentar os resultados isotópicos usando as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Para as devidas comparações, neste trabalho apresentamos também estas últimas razões.

As amostras foram tratadas quimicamente conforme ao tipo de material. Para as amostras de rochas e sedimentos foram usados os procedimentos apresentados por Basei e colaboradores (1995) enquanto para amostras ambientais achan-se detalhados no anexo 3.

As razões isotópicas de chumbo foram medidas no espectrômetro de termo-ionização de fonte sólida VG modelo Setor dotado de nove coletores tipo faraday e um detetor tipo Daly pertencente ao Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal de Rio Grande do Sul. As razões isotópicas quando analisadas com detetor Faraday foram ajustadas aos valores obtidos nos padrões internacionais NBS: 981 e 982.

As amostras de chumbo foram depositadas em filamentos de Renio, de arranjo simples, previamente desgasificado em alto vácuo e a altas temperaturas, com adição de 2  $\mu$ l de silicagel e uma gota de  $H_3PO_4$  0,25N. Chumbo foi analisado na forma de  $Pb^+$ . Os detalhes técnicos da espectrometria de massas de chumbo estão no anexo 4.

Os dados analíticos estão apresentados nas tabelas 4.7, 4.8, 4.9, 4.10. e 4.11. Maioria das composições isotópicas representam média de 3 blocos com 10 razões cada uma e analisadas utilizando detetor Daly ou Faraday conforme aparece em observações. Os erros assinalados são erros padrões da média ("standard errors") ou seja:

$$S.E. = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \delta_i^2}{n(n-1)}}$$

Onde  $n$  é o número de razões admitidas utilizando o critério de  $2\sigma$  de rejeição.

**Tabela 4.7.- Dados Analíticos de Chumbo Amostras de Ar Urbano de Santiago de Primavera, Verão, Outono e Inverno .  
Estações de Monitoramento D (Centro da Cidade) e M ( Santiago-Leste)**

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb},$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
1096D	$17,915 \pm 0,002$	$15,591 \pm 0,002$	$37,817 \pm 0,004$	$1,1491 \pm 0,0003$	$2,4255 \pm 0,0001$
0297D	$17,556 \pm 0,001$	$15,555 \pm 0,001$	$37,416 \pm 0,003$	$1,1258 \pm 0,0003$	$2,4053 \pm 0,0001$
0597D	$17,150 \pm 0,027$	$15,502 \pm 0,032$	$36,707 \pm 0,073$	$1,1079 \pm 0,0009$	$2,3678 \pm 0,0001$
0797D	$17,130 \pm 0,029$	$15,500 \pm 0,025$	$36,890 \pm 0,063$	$1,1052 \pm 0,0001$	$2,3800 \pm 0,0001$
D0797G	$17,690 \pm 0,088$	$15,810 \pm 0,094$	$37,810 \pm 0,189$	$1,1184 \pm 0,0003$	$2,3915 \pm 0,0001$
D0797F	$17,330 \pm 0,043$	$15,460 \pm 0,039$	$36,990 \pm 0,096$	$1,1209 \pm 0,0003$	$2,3926 \pm 0,0001$
0297M	$17,442 \pm 0,002$	$15,538 \pm 0,001$	$37,227 \pm 0,003$	$1,1225 \pm 0,0003$	$2,3959 \pm 0,0001$
0597M	$17,097 \pm 0,042$	$15,341 \pm 0,037$	$36,578 \pm 0,087$	$1,1145 \pm 0,0003$	$2,3843 \pm 0,0001$
0797M	$17,350 \pm 0,045$	$15,570 \pm 0,042$	$37,160 \pm 0,100$	$1,1141 \pm 0,0002$	$2,3866 \pm 0,0001$
M0797G	$17,330 \pm 0,061$	$15,520 \pm 0,057$	$37,060 \pm 0,115$	$1,1114 \pm 0,0003$	$2,3879 \pm 0,0001$
M0797F	$17,269 \pm 0,028$	$15,470 \pm 0,025$	$36,947 \pm 0,063$	$1,1149 \pm 0,0001$	$2,3882 \pm 0,0001$

**Tabela 4.8 Dados analíticos de Chumbo de Mineração de Cobre da Cidade de Santiago**

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb},$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Merceditas	$18,680 \pm 0,058$	$15,640 \pm 0,045$	$38,590 \pm 0,012$	$1,1931 \pm 0,0002$	$2,4674 \pm 0,0001$
Disputada	$18,625 \pm 0,006$	$15,626 \pm 0,005$	$38,508 \pm 0,012$	$1,1918 \pm 0,0001$	$2,4643 \pm 0,0001$

**Tabela 4.9 Razões isotópicas de Chumbo de Sedimentos de Rios de Santiago de Chile.**

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Pb [ppm]
Mch-01	$18,561 \pm 0,002$	$15,550 \pm 0,002$	$38,296 \pm 0,04$	$1,1937 \pm 0,0001$	$2,4628 \pm 0,0001$	
Mch-03	$18,450 \pm 0,048$	$15,450 \pm 0,040$	$37,990 \pm 0,106$	$1,1936 \pm 0,0003$	$2,4589 \pm 0,0001$	54
Mch-04	$18,690 \pm 0,078$	$15,700 \pm 0,066$	$38,610 \pm 0,166$	$1,1834 \pm 0,0003$	$2,4592 \pm 0,0001$	24
Mch-05	$18,535 \pm 0,002$	$15,551 \pm 0,002$	$38,319 \pm 0,01$	$1,1919 \pm 0,0001$	$2,4641 \pm 0,0001$	49
Mp-01	$18,546 \pm 0,033$	$15,525 \pm 0,022$	$38,383 \pm 0,050$	$1,1979 \pm 0,0009$	$2,4723 \pm 0,0001$	171
Mp-05	$18,523 \pm 0,026$	$15,511 \pm 0,025$	$38,257 \pm 0,061$	$1,1937 \pm 0,0005$	$2,4664 \pm 0,0001$	32
Mp-10	$18,493 \pm 0,026$	$15,460 \pm 0,049$	$38,106 \pm 0,118$	$1,1942 \pm 0,0013$	$2,4648 \pm 0,0001$	35
Mp-15	$18,649 \pm 0,026$	$15,615 \pm 0,023$	$38,503 \pm 0,058$	$1,1940 \pm 0,0004$	$2,4657 \pm 0,0001$	32
Z-01	$18,50 \pm 0,02$	$15,67 \pm 0,02$	$38,840 \pm 0,04$	$1,1806 \pm 0,0015$	$2,4786 \pm 0,0001$	20
Z-10	$18,43 \pm 0,02$	$15,98 \pm 0,02$	$38,450 \pm 0,04$	$1,1533 \pm 0,0012$	$2,4061 \pm 0,0001$	201
SF-5	$18,410 \pm 0,046$	$15,470 \pm 0,050$	$38,060 \pm 0,129$	$1,1894 \pm 0,0001$	$2,4602 \pm 0,0001$	59
SF-10	$18,526 \pm 0,009$	$15,573 \pm 0,009$	$38,335 \pm 0,023$	$1,1894 \pm 0,0001$	$2,4616 \pm 0,0001$	108
SF-15	$18,420 \pm 0,048$	$15,470 \pm 0,039$	$38,659 \pm 0,096$	$1,1905 \pm 0,0007$	$2,4666 \pm 0,0001$	184

**Tabela 4.10 Dados analíticos de Chumbo de Rochas da Cidade de Santiago**

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
DS072	$18,111 \pm 0,070$	$15,152 \pm 0,082$	$37,283 \pm 0,190$	$1,195 \pm 0,0002$	$2,446 \pm 0,0001$
AG551	$17,277 \pm 0,082$	$14,594 \pm 0,072$	$35,577 \pm 0,191$	$1,184 \pm 0,0002$	$2,438 \pm 0,0001$

**Tabela 4.11 Dados analíticos de Pó de Construção da Cidade de Santiago**

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Pó construção	$17,928 \pm 0,027$	$15,595 \pm 0,023$	$37,693 \pm 0,056$	$1,1495 \pm 0,0001$	$2,4170 \pm 0,0001$
Pó construção	$17,853 \pm 0,009$	$15,534 \pm 0,008$	$37,572 \pm 0,018$	$1,1493 \pm 0,0001$	$2,4187 \pm 0,0001$

**Tabela 4.12 Dados Analíticos de Amostras de Fontes Móveis de Contaminação da Cidade de Santiago.**

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Gasolina YPF	$16,409 \pm 0,059$	$15,256 \pm 0,055$	$35,516 \pm 0,134$	$1,0820 \pm 0,0011$	$2,3280 \pm 0,0001$
Gasolina Copec	$16,467 \pm 0,066$	$15,076 \pm 0,062$	$35,410 \pm 0,148$	$1,0911 \pm 0,0027$	$2,3488 \pm 0,0001$
Gasolina Shell	$16,677 \pm 0,023$	$15,508 \pm 0,046$	$36,361 \pm 0,047$	$1,0755 \pm 0,0002$	$2,3447 \pm 0,0001$
Gasolina Esso	$16,506 \pm 0,048$	$15,262 \pm 0,047$	$35,986 \pm 0,140$	$1,0807 \pm 0,0009$	$2,3579 \pm 0,0001$
Diesel Copec	$16,48 \pm 0,076$	$13,90 \pm 0,07$	$33,81 \pm 0,20$	$1,1778 \pm 0,0016$	$2,4323 \pm 0,0001$
Particulado Gasolina	$17,202 \pm 0,019$	$15,659 \pm 0,022$	$37,321 \pm 0,052$	$1,0979 \pm 0,0004$	$2,3833 \pm 0,0001$
Particulado Diesel cat.	$17,268 \pm$	$15,452 \pm 0,013$	$36,793 \pm 0,007$	$1,1183 \pm 0,0004$	$2,3811 \pm 0,0001$

## **4.5 Discussão dos Resultados das Analises Isotópicas**

### **4.5.1 Análises Isotópicas de Sr e Nd.**

As rochas AG-551, AG-553 (intrusivas) DS-638 e DS-732 (lavas cretássicas andesíticas) quando plotadas em um diagrama  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  versus  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (fig. 4.2) situam-se junto a linha do manto. As razões isotópicas das amostras dos rios Mapocho (MCh-1) e do Zanjón de la Aguada (Z-01), amostradas antes do ingresso do rio na cidade na Cordilheira dos Andes, situam-se também próximas da linha de evolução do manto.

As razões isotópicas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  e  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das amostras do Rio Maipo da mesma forma que as razões isotópicas das restantes amostras do Rio Mapocho situam-se aproximadamente colineares com a linha de evolução do manto.

As rochas andesíticas da Formação Abanico e da Formação Farellones juntamente com rocha calcária antiga, constituindo o leito do rio Maipo, têm influenciado as características isotópicas dos sedimentos deste rio.

O leito do Rio Mapocho é formado no inicio pelas rochas de Formação Farellones e rapidamente entra na região sedimentar continental do quaternário.

As razões isotópicas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  e  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das amostras do Zanjón de la Aguada, qualificadas como muito contaminadas, no terceiro capítulo, por receber rejeitos industriais (Z-05) e contaminantes do aterro sanitário de lo Errázuriz (Z-10) situam-se no extremo direito do diagrama  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  versus  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , fora do padrão das razões isotópicas dos sedimentos de outros rios.

Interessantes diferenças para a geologia ambiental são os cursos destes rios. Enquanto o Rio Maipo passa à grande distancia da cidade de Santiago, atravessando só pequenas aldeias, parte importante dos leitos dos rios Mapocho e Zanjón de la Aguada situam-se no centro da Cidade de Santiago e recebendo

esgotos de mais de 4.5 milhões de habitantes. O rio Mapocho recebe, ainda, a descarga do rio San Francisco que atravessa o distrito mineiro Andina- Disputada e o Zanjón de la Aguada recebe das águas das indústrias do setor e ainda atravessa o aterro sanitário de Lo Errázuriz.

O material particulado mostra razões isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre 0,70558 e 0,70640. As razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  variam entre 0,51229 e 51262. A amplitude da variação das razões  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  seriam consignadas a atividade antropogênica. Os elementos terras raras nas rochas, nos óxidos de Fe e Mn e nas argilas permanecem imóveis. Em contraste, os elementos de terras raras antropogênicas migram em condições de pH intermediários a alcalinos (Steinmann e Stille, 1997)

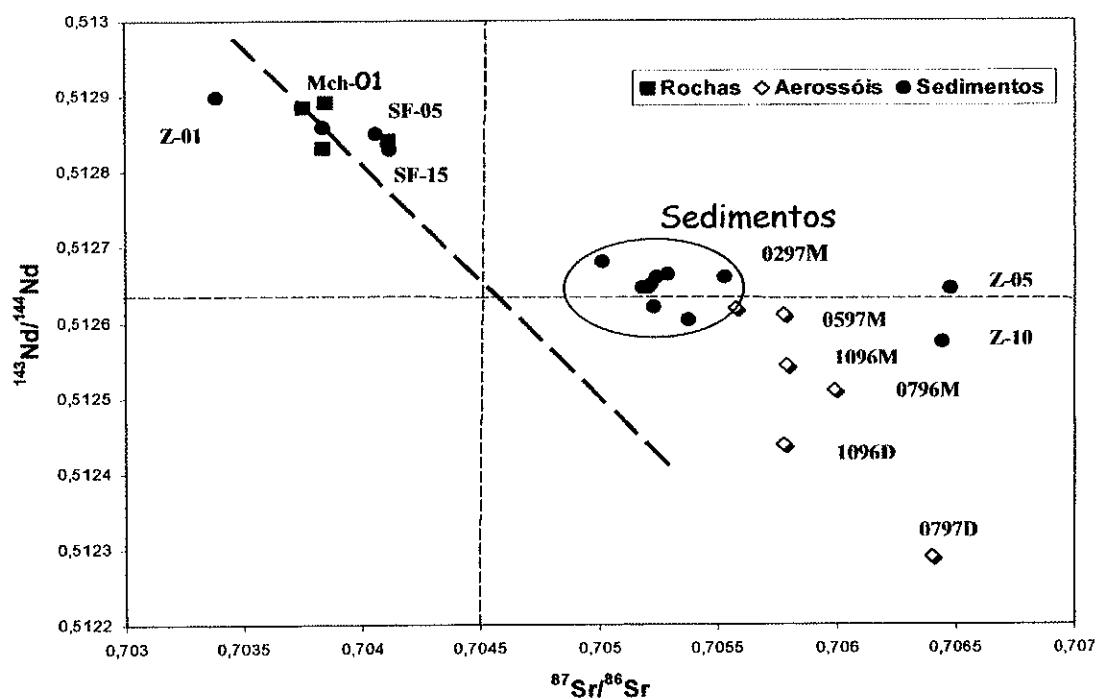


Figura 4.1 Diagrama de correlação das razões isotópicas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  versus  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de sedimentos dos rios Mapocho, Zanjón de la Aguada e Maipo (●) e amostras de aerossóis (◊) e amostras de rochas (■). Como referencial está representada a linha de evolução do manto. (Reta tracejada).

#### 4.5.2 Análises Isotópicas de Chumbo.

Em um diagrama  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , que mostra o comportamento isotópico das amostras em concordância com a história do isótopo  $^{208}\text{Pb}$  originado do decaimento do  $^{232}\text{Th}$ , foram plotadas as razões isotópicas de sedimentos e rocha total de minério, de aerossóis, gasolinas, diesel, material particulado de escapamento, pó produzido pela construção, acrescido de dois dados publicados por Bollhöfer e Rosman (2000).

Obteve-se duas retas (Fig. 4.3 A)., Uma delas é uma reta de mistura que representa as variações isotópicas de aerossóis, minérios, pó de construção, particulado de escapamento de carro com motor a gasolina 93 com chumbotetraetila como aditivo de carro com motor a diesel. Nos extremos da reta situam-se as razões isotópicas das gasolinas e dos sedimentos. Classicamente os dados analíticos mostram que as amostras nas posições intermediárias corresponderiam a mistura destas duas fontes. Seguindo esta linha de raciocínio, podemos definir o material representado pelos sedimentos como uma fonte natural de aerossóis e as gasolinas como uma fonte antropogênica. Os sedimentos apresentam razões isotópicas mais radiogênicas que as razões isotópicas das rochas representativas de afloramentos da área em estudo.

A outra reta sugere uma correlação das razões isotópicas de rochas com os de sedimentos. As razões isotópicas em rochas vulcânicas de arcos de ilhas tendem a correlacionar-se em retas de evolução de Pb. Esta colinearidade pode ser causada pela heterogeneidade das fontes mantélicas no que diz relação as razões de U/Pb e Th/Pb. Não obstante, os arranjos lineares dos dados de rochas vulcânicas e plutônicas jovens, em zonas de subdução, são causados provavelmente

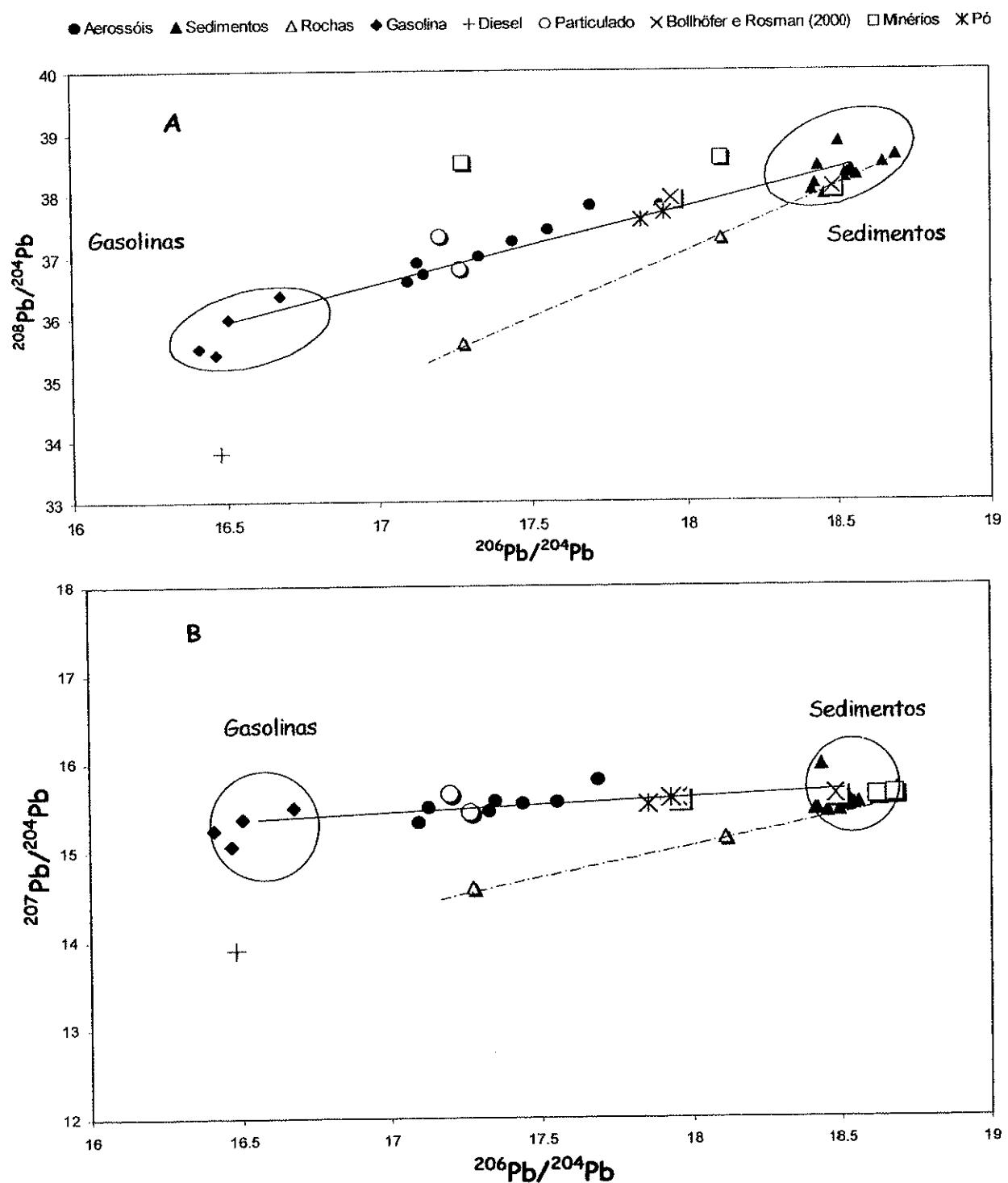


Figura 4.2 - Diagrama de correlação de amostras ambientais, sedimentos e rochas da cidade de Santiago. Diagrama A: Correlação das razões isotópicas  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Diagrama B: correlação das razões isotópicas  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

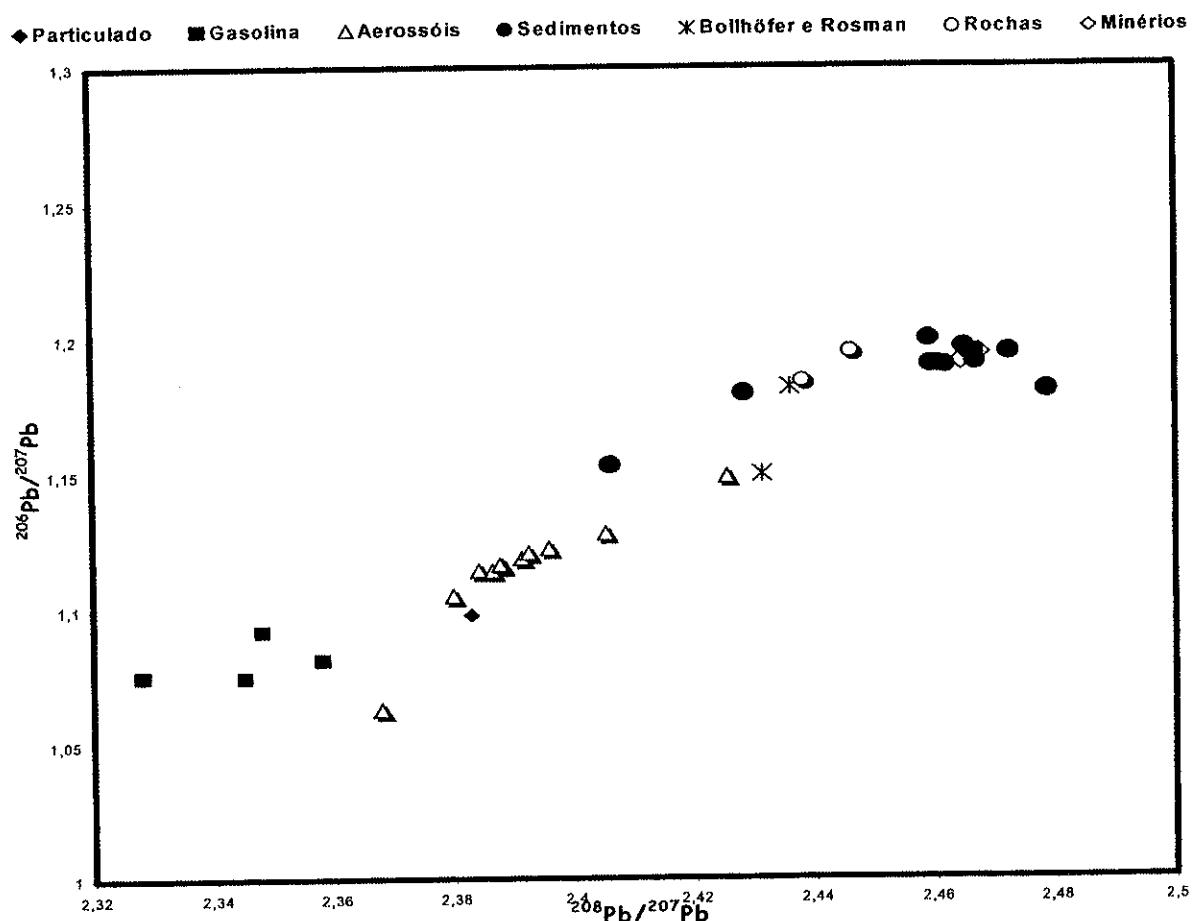


Figura 4.3 Diagrama de correlação de amostras ambientais da cidade de Santiago das razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ .

pela mistura de chumbo derivado do manto com chumbo associado a rocha crustal  
Musaka e Tilton, 1984)

No diagrama B,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Fig. 4.3. B), é observado o mesmo padrão do diagrama A determinado, neste caso, pelo decaimento do  $^{235}\text{U}$  a  $^{207}\text{Pb}$ . Novamente as amostras ambientais alinham-se melhor segundo uma reta distinta da reta que marca a correlação de rochas com os sedimentos.

Os dados analíticos da literatura (Bolhöfer e Rosman, 2000) situam-se no campo dos sedimentos, mostrando sua preponderância.

Para comparação com as publicações ambientais internacionais apresentam-se os dados analíticos em um diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , versus  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . As razões mostram também uma tendência linear, marcada pelo extremo inferior para as gasolinas e superior para os sedimentos (Figura 4.4), não sendo possível visualizar, neste caso, duas retas nitidamente distintas como nos outros diagramas. Nota-se também uma dispersão maior dos pontos correspondentes aos sedimentos.

#### 4.5.2.1 Contaminação no ar da Cidade de Santiago

Os dados analíticos de amostras de ar urbano nas diferentes estações do ano (tabela 4.7) foram amostradas em dois pontos da cidade de Santiago, na Estação de monitoração D, situada no centro de Santiago, e na Estação M, situada na zona leste da cidade (Fig.2.1). Em um diagrama  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  da figura 4.5 observa-se um adequado alinhamento das razões isotópicas das amostras.

Os valores médios das razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  das gasolinas são 16,515, 15,275 e 35,818 respectivamente; enquanto que os valores médios das mesmas razões isotópicas dos sedimentos são: 18,512, 15,583 e 38,335. O diagrama da figura 4.5 pode ser substituído pelo diagrama da figura 4.6, onde os extremos, definidos pelos valores médios das razões isotópicas, determinam um sistema de dois componentes.

Num diagrama cujos eixos são proporcionais à variação da concentração expressa em massa como no presente caso, na reta que une os extremos, isto é, a representação de cada componente do sistema, os pontos intermédios na mesma,

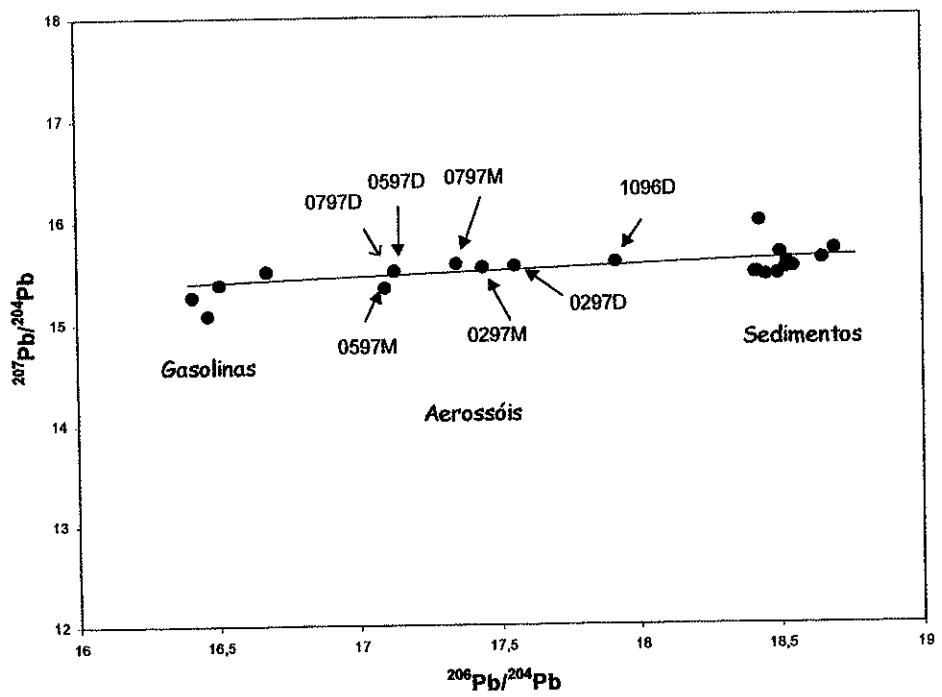


Figura 4.5 . Diagrama de mistura de aerossóis da cidade de Santiago.

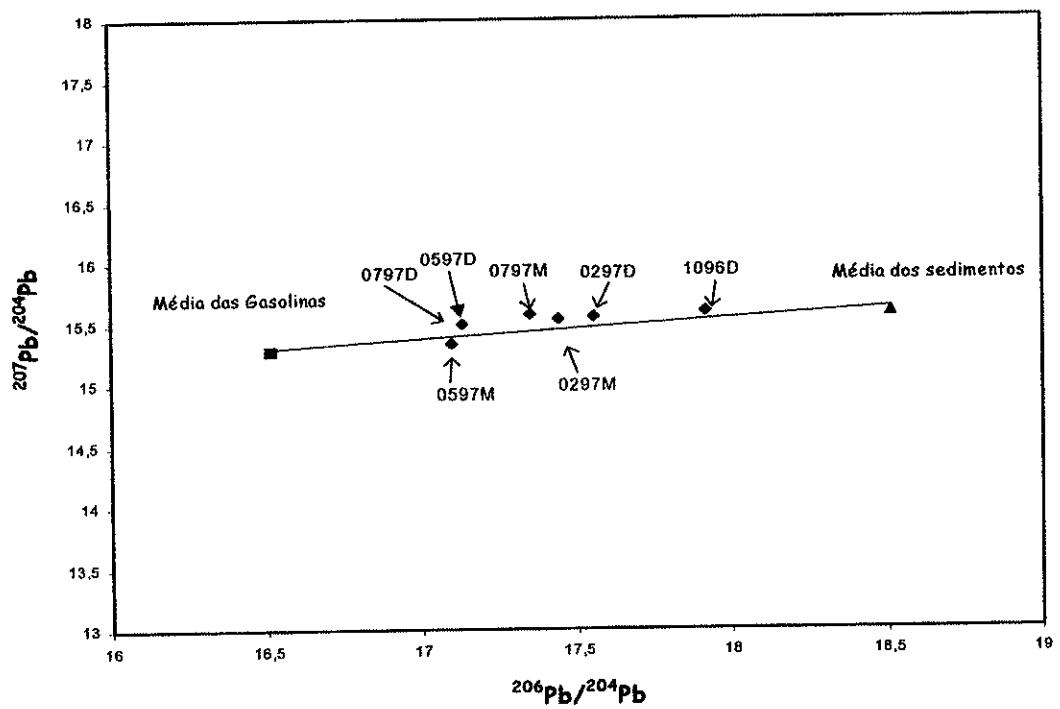


Figura 4.5 Sistema de dois componentes: gasolina e sedimentos

representam as possíveis misturas em proporções variadas. O percentual de cada componente será proporcional ao segmento desde o ponto de mistura aos extremos respectivos. Os percentuais de contaminação das amostras de aerossóis da cidade estão na tabela 4.13.

**Tabela 4.13 Estimações de Contaminação Percentual da Cidade de Santiago nas Estações de Monitoramento D e M.**

Amostra	Estação do ano	% de contaminação por gasolina em relação aos sedimentos
1096D	Primavera	29
0297D	Verão	47
0297	Verão	54
0797M	Inverno	57
0597D	Outono	68
0797D	Inverno	69
0597M	Outono	72

Dados isotópicos de quatro amostras coletadas no dia 2 de Julho de 1997, fração fina e fração grossa da Estação D, (D0797F e D0797G, tabela 5.3) e fração fina e fração grossa da Estação M (M0797F e M0797G), foram lançadas em um diagrama  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , (Fig. 4.7). Observa-se que as frações finas de ambas as estações estão enriquecidas em material de composições que se assemelham às das gasolinas. As frações grossas aparecem como uma mistura com preponderância de chumbo cuja fonte seria igual a dos sedimentos.

Duas amostras de escapamentos de carros, um com motor a gasolina com aditivo de chumbo-tetraetila e outro, um com motor a diesel com conversor catalítico têm suas razões isotópicas correlacionadas com as dos aerossóis. Nos diagramas estão designadas como "particulado". O fato de que os resultados estão na reta de mistura, representa a formação de material particulado devido à

combustão do diesel ou gasolina com o ar contendo o particulado inorgânico proveniente dos solos.

A amostra chamada de "pó" na figura 4.3, foi amostrada por deposição numa superfície de acrílico de 50 cm x 50 cm a 1,70m do solo e situada a 30 m de um

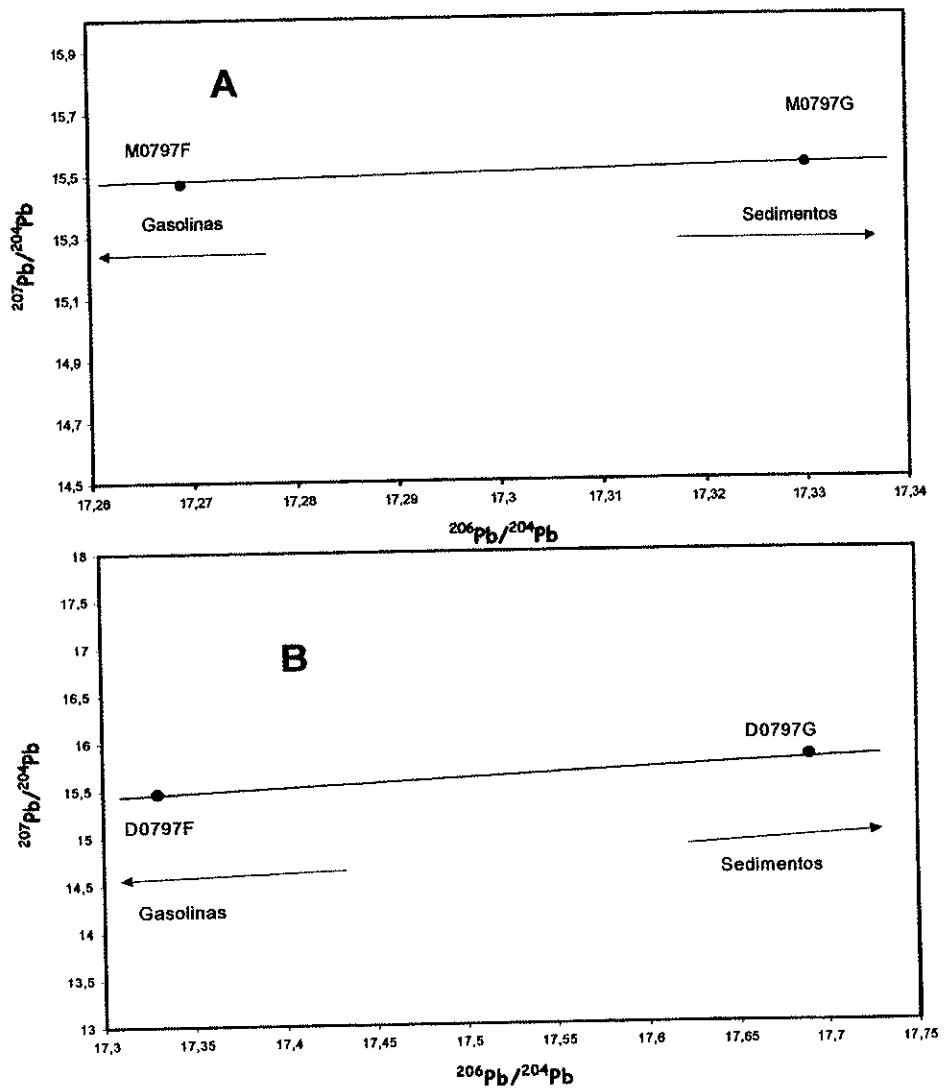


Figura 4.6 Razões isotópicas de frações finas e grossas obtidas com amostrador dicotômico.  
Diagrama A: Estação M. Diagrama B: Estação D.

prédio em construção durante o mês de julho de 1997. Suas razões isotópicas posicionam na reta de mistura da figura 4.3. Está mais proxima da fonte dos sedimentos que das amostras de aerossol do mês de julho. Este resultado é interpretado como concordante com o fato de que na construção utilizam-se materiais que tem componentes de origem geológica, especialmente os de origem sedimentar.

#### 4.5.2.2. Contaminação nos sedimentos da Bacia de Santiago.

Os dados analíticos das razões  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dos sedimentos dos rios da bacia de Santiago estão apresentados no diagrama 4.8. e os pontos de amostragem, na figura 3.1.

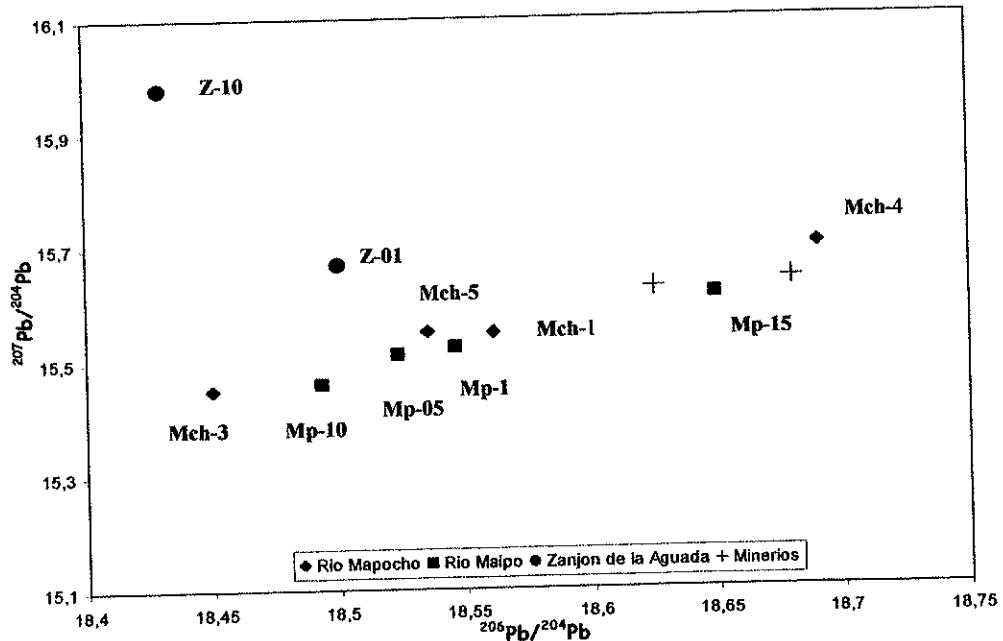


Figura 4.7 Diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de correlação de sedimentos dos rios da cidade de Santiago.

As razões isotópicas dos sedimentos dos rios Mapocho e Maipo guardam a assinatura isotópica dos minérios situados no inicio dos rios.

A concentração anômala de 171 ppm da amostra Mp-1 do Rio Maipo é devida as atividade industrial de mineração no Distrito El Volcan.

O ponto de amostragem da amostra Z-10 do Zanjón de la Aguada está localizado depois do aterro sanitário de Lo Errázuriz, e sua concentração de Pb é de 201 ppm. Suas razões isotópicas são mais radiogênicas que a amostra no inicio do leito do Rio, devido talvez, aos poluentes que contaminam as águas do rio ao passar ao longo do aterro. Esta fonte deveria ser melhor caracterizada isotópicamente para avaliar e delimitar a sua influência no ambiente.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

A proporção em massa das frações fina e grossa do material particulado respirável do ar, separadas mediante filtro dicotômico, varia entre as estações do ano. Durante o verão, a fração grossa é mais abundante que a fina nas duas estações de amostragem, Estação D e Estação M. As quantidades de material particulado respirável durante a primavera e verão são equivalentes nas estações D e M. No entanto, no inverno, aumenta a massa média de aerossóis na estação D em relação à estação M. A massa média de particulado fino em julho de 1997 chegou a dobrar a massa média observada na estação M.

Mediante análise mineralógica por Difração de Raios X (DRX), tem sido confirmada a presença dos minerais sericita, anfíbolio, gesso, quartzo, feldspato potássico, micas, plagioclásio, clorita e argilas (montmorillonita e caolinita) na fração respirável dos aerossóis da cidade de Santiago. Quando analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou-se que as partículas geológicas mostram características físicas próprias de seus minerais com parâmetros cristalográficos bem definidos que permitem diferenciar, morfologicamente e através da composição química, o material particulado de origem geológica do material de origem antropogênica.

O material particulado de Santiago apresenta características próprias de aerossol continental, como era esperado inicialmente, com composição mineralógica

característica de áreas vulcânicas sendo a heterogeneidade da composição mineralógica resultante de pouca ventilação da bacia de Santiago.

Junto as partículas minerais, observou-se a presença de muita matéria orgânica que aglutina as partículas finas de formas planas ou arredondadas. Análise global dos elementos químicos por MEV evidenciou a presença dos elementos C, Zn, S, Cl, além de Al, Si, K, Ti e Fe. Pela presença de elementos formadores de minerais Al, Si Fe e Ti, confirma-se que estes aglomerados são constituídos por núcleos de partículas minerais. Presume-se pelo tamanho que seriam argilas que formam ligações metálicas e de hidrogênio, em meio ácido, com a matéria orgâno-metálica. O meio ácido deve-se à presença de óxidos de enxofre e nitrogênio e umidade do ar.

Nos filtros de amostragem dicotômica, junto as partículas cristalinas e aglomerados observa-se a presença de pequenas partículas esféricas de diversos tamanhos. Foram individualizados dois tipos de partículas arredondadas. Uma, nos filtros de amostragem que analisadas por MEV mostraram composição química complexa com Al, Si, S, C, Cl, V e Fe, formadas talvez nos processo metalúrgicos. No material particulado amostrado nos escapamentos de carros a gasolina e diesel, quando analisado por MEV, foram visualizadas partículas de características similares de tamanho submicrométrico (na faixa de 0,2  $\mu\text{m}$ ) constituidas por Al e geradas possivelmente no desgaste dos motores. Em geral, podemos dizer que as partículas esféricas presentes nos filtros parecem mostrar as características próprias de partículas formadas nos processos de combustão.

Aglomerados são observados, na análise por MEV, em material de escapamento de carro a gasolina e diesel. No caso de combustão de diesel são observados em

diferentes estados: 1) formando um corpo orgânico de aparência densa, 2) formando aglomerados uniformes de diferentes tamanhos ou 3) com presença parcial de partículas minerais. A combustão de gasolinas gera aglomerados de diferentes tamanhos com aparência uniforme.

Em resumo, na fração respirável do material particulado do ar apresentam-se três grupos de partículas segundo sua morfologia: formas cristalinas, aglomerados e partículas esféricas.

O material particulado do ar de Santiago mostra diferentes composições mineralógicas quando amostrado no mesmo dia em diferentes estações de monitoração. O estudo mineralógico por DRX em amostras obtidas pela técnica de amostragem Hi-vol em diferentes pontos da cidade, evidenciam a heterogeneidade da composição mineralógica dos contaminantes extremada pela falta de sistemas meteorológicos de grande escala nos fluxos de ar.

A caracterização química dos sedimentos da bacia de Santiago, considerados representativos da crosta exposta na área de estudo, tem permitido demonstrar que esta fonte participa da composição química dos aerossóis respiráveis contribuindo com elementos pesados. Em geral, quando os aerossóis são caracterizados quimicamente, as interpretações dos resultados mostram tendência a se considerar todos os elementos contaminantes como contribuição de fontes antropogênicas.

Os aerossóis de Santiago mostram razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre 0,70558 e 0,70640. As razões isotópicas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  variam entre 0,51229 e

0,51262. Portanto, a amplitude destas variações seriam assinaturas da atividade antropogênica

Os valores das razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de rochas quando levadas no diagrama de correlação isotópica Nd-Sr, ficam alinhadas com a linha de evolução do manto, da mesma forma que os sedimentos MCh-01 do Rio Mapocho e Z-01 do Zanjón de la Aguada.

As razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  das outras amostras de sedimentos dos rios Maipo e Mapocho e Zanjón de la Aguada quando colocadas no diagrama de correlação Nd-Sr mostram dois padrões. As razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dos rios Mapocho e Maipo flutuam entre 0,70384 - 0,70538 e 0,51260 - 0,51286 aproximadamente colineares àquelas obtidas para as rochas estudadas. Duas amostras do Zanjón de la Aguada, Z-05 e Z-10 mostraram um desvio deste padrão com razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,70644 e 0,70647 respectivamente, no entanto, suas razões isotópicas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  com valores de 0,51257 e 0,51264 permanecem na média dos valores dos outros sedimentos.

Os elementos terras raras de origem geológica permanecem imóveis geralmente fixos nas rochas, nos óxidos de Fe e Mn e nas argilas. Em contraste, os elementos terras raras antropogênicos podem migrar em condições de pH intermediários a alcalinos. Os valores de pH poral e superficial destes rios flutuaram entre 6,74 - 7,97 e 7,19 - 8,50. As condições química de acidez do meio permitem que os elementos terras raras dos sedimentos dos rios Mapocho, Maipo e Zanjón de la Aguada permaneçam relativamente livres de contaminação antropogênica.

Em estas duas amostras, Z-05 e Z-10, os valores dos fatores de enriquecimento determinados para ponderar os níveis de contaminação dos sedimentos, são altos. Os valores do fator de enriquecimento de cromo  $FE^{Cr}_{Nd}$ , indicativo de contaminação industrial, e do fator de enriquecimento de Pb  $FE^{Pb}_{Nd}$  para a amostra Z-05, são 3,99 e 2,96 respectivamente. Enquanto que, para a amostra Z-10, estes valores são 4,50 e 8,45. As concentrações de elementos poluentes neste rio, em geral, são as maiores quando comparadas com as concentrações dos outros rios. O desvio apresentado por estas amostras nas razões isotópicas  $^{87}Sr/^{86}Sr$  tem sido considerado uma evidência da contaminação antropogênica.

O material particulado respirável mostrou razões isotópicas  $^{206}Pb/^{204}Pb$ ,  $^{207}Pb/^{204}Pb$  e  $^{208}Pb/^{204}Pb$  entre 17,097 - 17,915, 15,341 - 15,591, 36,578 - 37,817 respectivamente. A faixa das razões isotópicas  $^{206}Pb/^{204}Pb$ ,  $^{207}Pb/^{204}Pb$  e  $^{208}Pb/^{204}Pb$  dos sedimentos flutuou entre 18,410 - 18,690, 15,450 - 15,700 e 38,060 - 38,840 respectivamente. Duas amostras intrusivas, a DS-072 e AG-551, da região em estudo, apresentaram valores de razões  $^{206}Pb/^{204}Pb$ ,  $^{207}Pb/^{204}Pb$  e  $^{208}Pb/^{204}Pb$  de 18,111 - 17,277, 15,152 - 14,594 e 37,283 - 35,777 respectivamente.

Nos diagramas  $^{208}Pb/^{204}Pb$  versus  $^{206}Pb/^{204}Pb$  e  $^{207}Pb/^{204}Pb$  versus  $^{206}Pb/^{204}Pb$ , foram obtidas duas retas. Uma de mistura que representa as variações isotópicas de aerossóis entre duas fontes: gasolinhas e sedimentos. Define-se deste modo, que os sedimentos são representativos do aporte crustal à contaminação e que uma outra fonte importante é a dos combustíveis fósseis. Portanto, a contaminação ambiental originada por estas fontes pode ser avaliada utilizando isótopos de

chumbo. A outra reta que sugere uma correlação das razões isotópicas de rochas plutônicas com os sedimentos, é concordante com os arranjos lineares de rochas vulcânicas e plutônicas jovens em zonas de subducção.

Os dados analíticos de amostras de ar urbano se alinham adequadamente entre as razões isotópicas de suas fontes seguindo uma correlação segundo as estações do ano. Este alinhamento permite estimar a contribuição percentual das fontes. O cálculo para as ponderações percentuais das contribuições das fontes de contaminação baseia-se na proporcionalidade desta reta e seus segmentos.

O enriquecimento preferencial das frações finas de aerossóis em material orgânico proveniente das gasolinhas tem sido comprovado pelo alinhamento exibido nos diagramas  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Antinao, J. L. (1998) *Caracterización química de la contaminación ambiental en la Cuenca de Santiago mediante análisis de metales pesados en la fracción fina de sedimentos fluviales.* Tesis de Magister. Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile.
- Avendaño, M. S., Araneda, M. (1994) *Gravimetría de la Cuenca de Santiago Parte II, Sector Sur y Centro.* In: *VII Congreso Geológico Chileno, Actas, Vol. I, 571-575.*
- Baeza, H. (1963) *Recursos de Agua Subterránea entre Aconcagua y Puerto Montt.* Ministerio de Obras Públicas, Dirección de Planeamiento. Publicación 11. 322 p.
- Bollhöfer, A., Rosman, K.J.R. (2000) *Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere.* *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3251-3262.
- Boultron, C., Patterson C.C. (1983) *The occurrence of lead in Antarctic recent snow, firn deposited over the last two centuries and prehistoric ice.* *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1355-1368.
- Chow, T. J., Johnstone M. S. (1965) *Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles basin, California.* *Science*, 147, 502-503.
- Gil, L., Adonis, M., Silva, M., Vásquez, H., Quiñones, L., (1991) *Genotoxicidad de extractos orgánicos obtenidos del material particulado del Aire de Santiago de Chile.* *Revista Chilena de Enfermedades Respiratorias*, 7:216-222.

- Gil, L., Adonis, M., Cáceres, D., Moreno, G. (1995) *Influencia de la Contaminación atmosférica en la Calidad de Aire de Interiores. El Caso del Centro de Santiago (Chile)*. Revista Médica de Chile, 123: 411-425.
- Gillette, D. A. (1978) *A wind tunnel simulation de erosion of soil: effect of soil texture, sandblasting, wind speed and soil condition on dust production*. Atmos. Environ, 12, 1735-1743.
- Gulson, B. L.; Mizon, K. J.; Law, A.J.; Korsch, M.J.; Davis, J. J. Howard, D. (1994a) *Source and pathways of lead in humans from the Broken Hill Mining Community - An alternative use of exploration methods*. Economic Geology Vol. 89. pp 889-908.
- Gulson, B.L.; Law, J.L.; Korsch, M.J.; Mizon, K.J. (1994b) *Effect of plumbing systems on lead content of drinking water and contribution to lead body burden*. The Science of Total environment 144. 279-284
- Hirao, Y.; Mabuchi, H.; Fukuda, E.; Tanaka, H.; Imamura, T.; Todoroki, H.; Kimura, K.; Matsumoto, E. (1986) *Lead isotope ratios in Tokyo bay sediments and their implications in the lead consumption of Japanese industries*. Geochemical Journal. 20. 1-15.
- Holmes, A. (1946) *An estimate of age of earth*. Nature, 157, 680-684.
- Houtermans, F.G. (1946) *Die Isotopenhäufigkeiten im natürlichen Blei und das Alter des Urans*. Naturwissenschaften, 33, 185-186, 219.
- Instituto de Investigaciones Tecnológicas, INTEC (1994) *Metodologías para la Estimación y Reducción de Emisiones de Polvo de Calles. (Medición y Determinación de Factores de Emisión Provenientes de Calles) Resumen de Resultados*. Comisión Especial de Descontaminación de la Región Metropolitana. Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República.

- Junte, C. E. (1963) *Air Chemistry and Radiactivity*. Academic Press. N. Y.
- Murozomi, M., Chow, T.J., Patterson, C.C. (1969) *Chemical concentrations of pollutant lead aerosol, terrestrial dust and sea salts in Greenland and antartic snow*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 1247-1294.
- O'Ryan, G. (1993) *Políticas para Reducir la Contaminación Atmosférica: Aspectos Conceptuales y Empíricos*. In *Factores Metereológicos de la Contaminación Atmosférica en Santiago, Estado Actual y Soluciones*. Sandoval, H., Prendez,M., Ulrickse, P. (Editores) Editora Cabo de Hornos. Santiago de Chile. P.
- Pinheiro,A.C.F.B., Monteiro,A.L.F.B.P.A. (1992) *Ciências do Ambiente: ecologia,polução e impacto ambiental*. São Paulo: Makron.
- Prendez, M. (1993) *Distribución del Tamaño de las Partículas*. In: *Contaminación Atmosférica de Santiago, Estado Actual y Soluciones*. Sandoval, H., Prendez,M., Ulrickse, P. (Editores) Editora Cabo de Hornos. Santiago de Chile. P.
- Rahn, K.,A. (1975) *Chemical Composition of atmospheric aerosol. A compilation* II. Extern, 4, 639-667.
- Rutlant, J., Salinas, H. (1983). *Caracterización metereológica de situaciones de alto potencial de contaminación atmosférica en Chile Central*. Metereológica, Vol XVI (1e2) 353-361.
- Salinas, F. (1982) *Estudio experimental del efecto de isla calórica en la ciudad de Santiago*. Memoria de Título . Ingeniería Civil, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile.
- Sandoval, H.(1993) *Emisiones de contaminantes a la atmósfera*. In: *Contaminación Atmosférica en Santiago, Estado Actual y Soluciones*.

- Sandoval, H., Prendez,M., Ulrickse, P. (Editores) *Editora Cabo de Hornos. Santiago de Chile.* P.85-107.
- Sandoval, H (1985) *Contribución de las fuentes emisoras a la contaminación atmosférica de Santiago.* IV Simposio de Contaminación Ambiental. Tomo II, 37-42.
- Sandoval, H.; Ulriksen, P.; Escudero, J. (1985) *Estudio de Caracterización física y Química de Partículas en suspensión en la Región Metropolitana.* Universidad de Chile desarrollado para SSARM, Informe Final.
- Sato, K., Tassinari, C. G. Kawashita, K., Petronilho, L. (1995). *O Método Geocronológico Sm-Nd no IG/USP e suas Aplicações.* An. Acad. bras. Ci.,67 (3) 313-336.
- Selles, D. (2000). *Mapa modificado de Mapa Geológico de Chile 1:1.000.000 (IIG)* segundo cartografia recente. Sernageomin. Inédito.
- Shirata, H., Elias, W., Patterson, C.C. (1980) *Chronological variations in concentrations and isotope compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond.* Geochim. Cosmochim. Acta, 44,149-162.
- Stacey, J. C.; Kramers, J. D. (1975) *Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model.* Earth and Planetary Science Letter 26. 207-221.
- Thiele, (1980) *Mapa Geológico de Santiago.* Sernageomin.
- Toro, P.,Cortés, E. (1997) *Assessment of chemical characteristics and sources of airborne particulate matter in Santiago, Chile.* Journal of Radianalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 221. Nos 1-2 127-136.

Ulriksen P. (1993) *Factores metereológicos de la contaminación atmosférica en Santiago.* in *Contaminación atmosférica en Santiago. Estado actual y soluciones.* Sandoval,H., Prendez,M., Ulriksen, P. (Editores). Editora Cabo de Hornos. Santiago de Chile p. 37-60.

Warnech, P. (1988 A) *The atmospheric aerosol.* In: *Chemistry of Natural Atmosphere.* Academic Press. London. Pag, 287.

Warnech, P. (1988 B) *Volatile Hydrocarbons and Halocarbons.* In: *Chemistry of Natural Atmosphere.* Academic Press. London. Pag, 223.

## **ANEXO 1**

**Material Particulado Coletado em Amostradores Dicotômicos Durante Outubro de 1996, Fevereiro, Maio e Julho de 1997.**

## Material Particulado Da Cidade de Santiago

**Tabela 2.1. Material particulado Mês Outubro 1996**

**Estação D.**

Data	Fração Fina [g x 10 <sup>-5</sup> ]	Fração Grossa [g x 10 <sup>-5</sup> ]	Massa total [g x 10 <sup>-5</sup> ]
01.10	106	134	240
03.10	28	59	87
05.10	84	94	178
07.10	41	79	120
09.10	48	51	99
11.10	51	82	133
13.10	93	118	211
15.10	65	106	171
17.10	51	90	141
19.10	43	99	142
21.10	67	118	185
23.10	37	72	109
25.10	52	133	185
27.10	63	136	199
29.10	38	104	142
31.10	36	96	132

**Estação M**

Data	Fração Fina [g x 10 <sup>-5</sup> ]	Fração Grossa [g x 10 <sup>-5</sup> ]	Massa total [g x 10 <sup>-5</sup> ]
01.10	85	122	207
03.10	34	65	99
05.10	62	62	124
07.10	58	97	155
09.10	59	62	121
11.10	33	78	111
13.10	72	77	149
15.10	74	145	219
17.10	37	102	139
19.10	33	97	130
21.10	43	111	154
23.10	47	96	143
25.10	41	136	177
27.10	42	91	133
29.10	42	137	179
31.10	34	139	171

**Tabela 2.2. Material particulado Mês Fevereiro 1997**

**Estação D.**

Data	Fração Fina [g × 10⁻⁵]	Fração Grossa [g × 10⁻⁵]	Massa total [g × 10⁻⁵]
02.02	30	79	46
04.02	37	96	55
06.02	55	145	83
08.02	54	123	74
10.02	61	124	77
12.02	69	130	83
14.02	63	145	87
<b>16.02</b>	<b>58</b>	<b>104</b>	<b>68</b>
18.02	64	149	89
20.02	45	133	74
22.02	54	112	69
24.02	50	135	77
26.02	63	155	91
28.02	89	190	116

**Estação M**

Data	Fração Fina [g × 10⁻⁵]	Fração Grossa [g × 10⁻⁵]	Massa total [g × 10⁻⁵]
02.02	16	30	46
04.02	19	45	64
06.02	21	48	69
08.02	23	48	71
10.02	22	44	66
12.02	24	52	76
14.02	21	52	73
<b>16.02</b>	<b>32</b>	<b>34</b>	<b>66</b>
18.02	23	46	69
20.02	21	47	68
22.02	20	45	65
24.02	19	45	64
26.02	26	48	74
28.02	37	64	101

\* As linhas escritas em negrito correspondem domingos

**Tabela 2.3. Material particulado Mês Maio 1997**

**Estação D.**

Data	Fração Fina [g × 10 <sup>-3</sup> ]	Fração Grossa [g × 10 <sup>-3</sup> ]	Massa total [g × 10 <sup>-3</sup> ]
01.05	85	129	214
02.05	145	207	352
03.05	126	170	296
<b>04.05</b>	<b>127</b>	<b>143</b>	<b>270</b>
05.05	203	214	417
06.05	226	270	496
07.05	190	187	377
08.05	146	169	315
09.05	212	264	476
10.05	Nulo	Nulo	Nulo
<b>11.05</b>	<b>161</b>	<b>125</b>	<b>286</b>
12.05	190	142	332
13.05	169	164	333
14.05	207	202	409
15.05	103	121	224
16.05	83	121	204
17.05	65	63	128
<b>18.05</b>	<b>67</b>	<b>62</b>	<b>129</b>
19.05	77	91	168
20.05	70	106	176
21.05	81	85	166
22.05	382	189	571
23.05	157	168	325
24.05	213	184	397
<b>25.05</b>	<b>202</b>	<b>180</b>	<b>382</b>
26.05	181	155	336
27.05	286	226	512
28.05	155	148	303
29.05	55	21	76
30.05	128	78	206
31.05	186	157	343

**Estação M**

Data	Fração Fina [g × 10 <sup>-3</sup> ]	Fração Grossa [g × 10 <sup>-3</sup> ]	Massa total [g × 10 <sup>-3</sup> ]
01.05	54	85	139
02.05	77	110	187
03.05	88	114	202
<b>04.05</b>	<b>103</b>	<b>115</b>	<b>218</b>
05.05	Nulo	163	Nulo
06.05	116	172	288
07.05	151	163	314
08.05	131	199	330
09.05	149	167	316
10.05	176	133	309
<b>11.05</b>	<b>236</b>	<b>128</b>	<b>364</b>
12.05	224	161	385
13.05	140	170	310
14.05	139	32	171
15.05	131	97	228
16.05	64	66	130
17.05	31	36	67
<b>18.05</b>	<b>22</b>	<b>76</b>	<b>98</b>
19.05	52	58	110
20.05	33	61	94
21.05	74	114	188
22.05	104	107	211
23.05	94	122	216
24.05	180	127	307
<b>25.05</b>	<b>222</b>	<b>157</b>	<b>379</b>
26.05	214	127	341
27.05	132	111	243
28.05	104	9	113
29.05	26	21	47
30.05	65	106	171
31.05	175		

\* As linhas escritas em negrito correspondem domingo

**Tabela 2.4. Material particulado Mês Julho 1997**

**Estação D.**

Data	Fração Fina [g × 10⁻⁵]	Fração Grossa [g × 10⁻⁵]	Massa total [g × 10⁻⁵]
01.07	115	119	234
02.07	Nulo	Nulo	Nulo
03.07	Nulo	Nulo	Nulo
04.07	334	286	620
05.07	211	145	356
<b>06.07</b>	<b>208</b>	<b>93</b>	<b>301</b>
07.07	165	118	283
08.07	281	196	477
09.07	139	110	249
10.07	310	218	528
11.07	89	71	160
12.07	84	95	179
<b>13.07</b>	<b>156</b>	<b>149</b>	<b>305</b>
14.07	243	239	482
15.07	169	131	300
16.07	335	225	560
17.07	411	304	715
18.07	329	211	540
19.07	298	190	488
<b>20.07</b>	<b>194</b>	<b>174</b>	<b>368</b>
21.07	303	260	563
22.07	332	267	599
23.07	263	221	484
24.07	375	267	642
25.07	287	217	504
26.07	278	231	509
<b>27.07</b>	<b>138</b>	<b>89</b>	<b>227</b>
28.07	83	80	163
29.07	41	66	107
30.07	34	20	54
31.07	66	79	145

**Estação M**

Data	Fração Fina [g × 10⁻⁵]	Fração Grossa [g × 10⁻⁵]	Massa total [g × 10⁻⁵]
01.07	76	77	153
02.07	146	135	281
03.07	89	91	180
04.07	132	143	275
05.07	140	105	245
<b>06.07</b>	<b>173</b>	<b>81</b>	<b>254</b>
07.07	160	81	241
08.07	180	95	275
09.07	141	124	265
10.07	150	43	193
11.07	61	110	171
12.07	23	70	93
<b>13.07</b>	<b>65</b>	<b>39</b>	<b>104</b>
14.07	131	64	195
15.07	153	132	285
16.07	195	102	297
17.07	181	155	336
18.07	Nulo	Nulo	Nulo
19.07	87	168	255
<b>20.07</b>	<b>64</b>	<b>78</b>	<b>142</b>
21.07	191	67	258
22.07	205	185	390
23.07	117	164	281
24.07	165	139	304
25.07	105	176	281
26.07	57	129	186
<b>27.07</b>	<b>136</b>	<b>84</b>	<b>220</b>
28.07	Nulo	73	Nulo
29.07	53	75	128
30.07	21	9	30
31.07	44	24	68

\* As linhas escritas em negrito correspondem domingo

## **ANEXO 2**

**Elementos Maiores, Pesados e Terras Raras de Sedimentos dos Rios  
Mapocho, Maipo, Zanjón de la Aguada e San Francisco.**

**Fatores de Enriquecimento: Exemplo de Cálculo.**

100

T3433

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - USP  
— BIBLIOTECA —

**Tabela 2.1 Elementos Maiores de Sedimentos dos Rios Mapocho, Zanjón de la Aguada, Maipo e San Francisco**

Amostra	Interstitial		Superficial		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$
	pH	Eh	pH	Eh								
Mch-1	6,74	295,3	7,80	180,1	52,47	15,70	5,31	1,25	1,21	0,17	11,50	0,23
Mch-03	6,85	280,8	7,83	291,2	52,55	13,74	8,37	1,69	0,98	0,11	7,86	0,34
Mch-04	6,83	197,1	7,69	215,3	51,66	13,46	8,20	1,63	1,01	0,12	8,44	0,33
Mvch-5	7,03	120,9	7,19	230,1	51,05	13,27	7,73	1,52	1,13	0,11	10,00	0,33
Mch-10	-	-	8,4	200,1	52,61	14,73	7,28	1,82	0,73	0,10	6,27	0,48
Z-1	-	-	7,70	323,6	52,82	15,94	6,48	0,85	1,36	0,17	10,18	0,23
Z-3	7,47	188,7	8,20	280,9	53,42	15,16	6,70	1,52	1,18	0,15	8,40	0,30
Z-5	7,09	177,3	8,02	254,3	51,01	13,33	9,00	1,60	1,12	0,12	7,90	0,33
Z-7	7,49	-373,0	7,42	12,3	51,99	12,47	7,70	1,39	1,09	0,14	11,10	0,76
Z-10	7,49	373,0	7,42	12,3	43,90	12,47	7,70	1,39	1,09	0,14	11,10	0,76
Mp-1	7,80	194,3	8,50	289,3	51,49	13,48	7,90	1,45	1,12	0,154	9,10	0,29
Mp-2	7,97	197,7	8,50	276,4	53,03	14,178	7,9	1,48	1,14	0,14	8,73	0,30
Mp-3	7,38	223,8	8,22	354,7	55,37	14,98	7,71	1,60	0,90	0,12	7,60	0,33
Mp-5	7,75	198,7	7,30	230,5	51,96	14,22	7,37	1,68	0,52	0,13	7,72	0,28
Mp-10	7,38	242,4	7,30	247,8	52,03	13,99	9,0	1,68	0,99	0,15	7,30	0,33
Mp-15	6,91	312,1	7,50	155,8	53,50	14,35	8,10	1,70	0,91	0,13	6,80	0,31
SF-1	6,09	307,9	7,70	340,3	53,06	14,13	2,60	1,83	1,44	0,12	14,60	0,28
SF-5	6,69	243,3	7,40	327,4	55,73	16,20	2,70	1,97	0,87	0,16	8,15	0,20
SF-10	6,72	251,8	7,20	309,6	55,72	16,36	1,87	2,17	1,12	0,16	9,20	0,23
SF-15	5,87	302,5	7,00	310,2	56,44	15,78	2,00	2,19	1,32	0,19	11,60	0,27

**Tabela 2.2 Elementos Pesados de Sedimentos dos Rios Mapocho, Zanjón de la Aguada, Maipo e San Francisco**

Amostra	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Cr	V	Cd	Pb
Mch-1	23	12	920	140	285	41	210	0,3	24
Mch-3	18	19	194	172	636	59	185	1,3	66
Mch-4	16	23	85	156	638	60	183	1,0	52
Mch-5	16	20	113	170	738	66	214	1,0	54
Mch-10	15	17	169	225	492	65	120	0,9	49
Z-1	23	12	72	106	251	34	211	0,2	20
Z-3	15	17	122	156	590	61	180	0,8	52
Z-5	15	25	105	170	660	111	155	1,1	49
Z-7	21	26	192	240	600	100	172	1,3	100
Z-10	21	76	1176	680	720	180	183	7,0	201
Mp-1	19	17	645	285	670	64	180	3,3	171
MP-2	19	18	440	249	650	60	182	1,6	96
Mp-3	15	18	80	240	520	55	152	1,3	100
Mp-5	16	12	73	148	563	55	156	0,9	32
Mp-10	13	13	72	132	633	54	154	1,1	35
Mp-15	12	17	66	120	560	44	143	0,8	32
SF-1	14	24	3155	636	460	97	210	1,6	103
SF-5	22	14	11046	280	668	35	130	0,9	59
SF-10	15	17	8700	357	610	55	132	2,3	108
SF-15	17	22	4235	385	1100	83	168	2,2	184

**Tabela 2.3 Elementos Terras Raras nos Sedimentos dos Rios Mapocho e Zanjon de la Aguada**

Amostra	La [ppm]	Ce [ppm]	Pr [ppm]	Nd [ppm]	Sm [ppm]	Eu [ppm]	Gd [ppm]	Tb [ppm]	Dy [ppm]	Ho [ppm]	Er [ppm]	Tm [ppm]	Yb [ppm]	Lu [ppm]
Mch-1	10,9	24,8	3,4	24,3	3,5	1,0	3,3	0,49	3,0	0,50	1,7	0,21	1,41	0,24
Mch-3	25,0	53,4	6,3	26,4	5,2	1,4	5,0	0,92	4,6	0,89	2,5	0,20	2,27	0,40
Mch-4	24,6	56,0	5,6	22,7	3,5	0,7	2,8	0,68	3,3	0,63	2,1	0,20	1,92	0,31
Mch-5	30,09	61,06	7,94	28,89	6,18	1,38	5,05	0,75	3,91	0,54	2,22	0,34	2,81	0,40
Mch-10	23,63	48,03	6,63	22,81	4,99	1,20	4,23	0,61	3,38	0,57	1,89	0,27	2,16	0,30
Z-1	19,77	42,72	6,20	25,35	6,60	1,91	6,80	1,01	6,22	1,05	2,69	0,25	1,24	0,14
Z-3	22,1	47,4	5,8	24,9	4,7	1,3	3,9	0,81	4,3	0,85	2,5	0,26	2,38	0,39
Z-5	22,15	44,05	5,98	20,93	4,48	1,04	3,70	0,18	2,99	0,49	1,10	0,10	0,49	0,06
Z-7	25,4	56,1	6,1	26,5	5,5	1,3	4,4	0,88	4,3	0,85	2,5	0,21	2,38	0,41
Z-10	31,92	67,29	8,26	30,07	6,54	1,57	5,73	0,80	4,77	0,70	1,59	0,13	0,69	0,07

**Tabela 2.4 Elementos Terras Raras nos Sedimentos dos Rios Maipo e San Francisco**

Amostra	La [ppm]	Ce [ppm]	Pr [ppm]	Nd [ppm]	Sm [ppm]	Eu [ppm]	Gd [ppm]	Tb [ppm]	Dy [ppm]	Ho [ppm]	Er [ppm]	Tm [ppm]	Yb [ppm]	Lu [ppm]
Mp-1	28,9	55,7	7,24	27,1	5,50	1,33	4,77	0,58	3,76	0,61	2,00	0,32	2,31	0,33
Mp-2	23,2	51,0	4,9	23,0	3,7	0,79	2,80	1,11	3,5	0,71	2,11	0,18	1,94	0,34
Mp-3	23,2	52,0	5,0	23,0	3,2	0,63	2,40	1,04	3,4	0,71	2,03	-	1,24	0,28
Mp-5	25,5	51,4	6,93	24,9	5,15	1,22	4,30	0,59	3,40	0,55	1,69	0,20	1,45	0,19
Mp-10	21,7	50,6	6,76	26,1	5,11	1,23	4,12	0,53	3,34	0,53	1,70	0,23	2,15	0,30
Mp-15	23,6	47,6	6,43	23,7	4,93	1,24	4,23	0,65	3,46	0,55	1,81	0,25	2,16	0,30
SF-1	24,8	52,7	6,36	27,0	5,55	1,26	4,0	0,68	3,37	0,62	1,82	0,25	1,75	0,32
SF-5	20,2	44,9	5,65	25,3	5,97	1,58	5,65	0,93	5,67	1,14	3,10	0,48	3,01	0,46
SF-10	23,1	50,3	6,03	26,9	5,51	1,31	4,79	0,86	5,00	0,98	2,69	0,40	2,52	0,38
SF-15	28,3	60,4	7,40	31,1	6,20	1,41	5,00	0,92	4,58	0,89	2,51	0,35	2,45	0,39

**Tabela 2.5 Fatores de Enriquecimento em Relação ao Si pela Contaminação em Elementos Pesados dos Sedimentos dos Rios Mapocho, Zanjón de la Aguada, Maipo e San Francisco**

Amostra [A]	Nd/SiO <sub>2</sub>	[FE <sup>Nd</sup> si] <sub>A</sub>	Pb/SiO <sub>2</sub>	[FE <sup>Pb</sup> si] <sub>A</sub>	Cr/SiO <sub>2</sub>	[FE <sup>Cr</sup> si] <sub>A</sub>	Cu/SiO <sub>2</sub>	[FE <sup>Cu</sup> si] <sub>A</sub>
Mch-1	0,46	0,96	0,46	1,21	0,78	1,22	17,53	12,89
Mch-3	0,50	1,04	1,26	3,32	1,12	1,75	3,69	2,71
Mch-4	0,44	0,91	1,01	2,65	1,16	1,81	1,64	1,20
Mvch-5	0,57	1,18	1,06	2,78	1,29	2,02	2,21	1,62
Mch-10	0,43	0,89	0,93	2,45	1,23	1,92	3,21	2,36
Z-1	0,48	1,00	0,38	1,00	0,64	1,00	1,36	1,00
Z-3	0,47	0,99	0,97	2,55	1,14	1,78	2,28	1,67
Z-5	0,41	0,85	0,96	2,52	2,17	3,39	2,06	1,51
Z-7	0,51	1,06	1,92	5,05	1,92	3,00	3,69	2,71
Z-10	0,69	1,43	4,57	12,02	4,10	6,40	26,79	19,79
Mp-1	0,53	1,10	3,32	8,74	1,24	1,94	12,53	9,21
MP-2	0,43	0,89	1,81	4,76	1,13	1,76	8,29	6,10
Mp-3	0,41	0,85	1,81	4,76	0,99	1,55	1,44	1,06
Mp-5	0,47	0,98	0,62	1,63	0,94	1,47	1,40	1,03
Mp-10	0,50	1,04	0,67	1,76	1,03	1,60	1,38	1,01
Mp-15	0,44	0,91	0,60	1,58	0,82	1,28	1,23	0,90
SF-1	0,51	1,06	1,94	5,10	1,83	2,85	5,94	4,36
SF-5	0,45	0,93	1,06	2,79	0,63	0,98	198,2	145,6
SF-10	0,48	1,0	1,94	5,10	0,98	1,53	156,1	114,7
SF-15	0,55	1,14	3,26	8,57	1,47	2,29	75,0	55,1

**Tabela 2.6 Fatores de Enriquecimento em Relação ao Nd pela Contaminação em Elementos Pesados dos Sedimentos dos Rios Mapocho, Zanjón de la Aguada, Maipo e San Francisco**

Amostra [A]	Pb/Nd	[FE <sup>Pb</sup> Nd] <sub>A</sub>	Cr/Nd	[FE <sup>Cr</sup> Nd] <sub>A</sub>	Cu/Nd	[FE <sup>Cu</sup> Nd] <sub>A</sub>
Mch-1	0,99	1,25	1,68	1,35	37,8	13,0
Mch-3	2,50	3,16	2,23	1,67	7,35	2,59
Mch-4	2,29	2,90	2,64	1,98	3,74	1,32
Mvch-5	1,87	2,36	1,94	1,45	3,91	1,38
Mch-10	2,15	2,72	2,85	2,14	7,41	2,62
Z-1	0,79	1,00	1,33	1,00	2,83	1,00
Z-3	2,09	2,65	2,45	1,84	4,90	1,73
Z-5	2,34	2,96	5,31	3,99	5,02	1,77
Z-7	3,77	4,77	3,77	2,83	7,24	2,56
Z-10	6,68	8,45	5,98	4,50	39,73	14,00
Mp-1	6,30	7,97	2,36	1,77	23,8	8,40
MP-2	4,17	9,95	2,60	1,95	19,1	6,75
Mp-3	4,35	5,50	2,39	1,80	4,48	1,22
Mp-5	1,28	1,62	2,20	1,65	2,93	1,03
Mp-10	1,34	1,70	2,07	1,55	2,76	0,97
Mp-15	1,35	1,71	1,86	1,35	2,78	0,98
SF-1	3,81	4,82	3,59	2,70	116,0	41,3
SF-5	2,18	2,76	1,30	0,98	409,1	144,5
SF-10	4,01	5,06	2,04	1,53	323,4	114,1
SF-15	5,92	7,49	2,67	2,00	136,1	48,09

## Exemplo de Calculo dos Fatores de Enriquecimento [FE]

### Dados:

O exemplo se dará considerando a amostra Mch-1

$C_{Pb}$  = concentração de chumbo da amostra considerada = 24 ppm

$C_{Cr}$  = concentração de cromo da amostra considerada = 41 ppm

$C_{Cu}$  = concentração de cobre da amostra considerada = 920 ppm

$C_{SiO_2}$  = Concentração de Silice da amostra considerada = 52,47 %

$C_{Nd}$  = Concentração de Neodímio da amostra considerada = 24,3 ppm

---

### Cálculos:

$$A. \left( \frac{C_{Pb}}{C_{SiO_2}} \right)_{Mch-1} = \frac{24}{52,47} = 0,46 ; \quad \left( \frac{C_{Nd}}{C_{SiO_2}} \right)_{Mch-1} = \frac{24,3}{52,47} = 0,46 ;$$

$$\left( \frac{C_{Cr}}{C_{SiO_2}} \right)_{Mch-1} = \frac{41}{52,47} = 0,78 ; \quad \left( \frac{C_{Cu}}{C_{SiO_2}} \right)_{Mch-1} = \frac{920}{52,47} = 17,53 ;$$

### B. Amostra padrão escolhida: Z-1

$$A. \left( \frac{C_{Pb}}{C_{SiO_2}} \right)_{Z-1} = \frac{20}{52,82} = 0,38 ; \quad \left( \frac{C_{Nd}}{C_{SiO_2}} \right)_{Z-1} = \frac{25,4}{52,82} = 0,48 ;$$

$$\left( \frac{C_{Cr}}{C_{SiO_2}} \right)_{Z-1} = \frac{34}{52,82} = 0,64 ; \quad \left( \frac{C_{Cu}}{C_{SiO_2}} \right)_{Z-1} = \frac{72}{52,82} = 1,36 ;$$

**C. Cálculo dos Fatores de Enriquecimento:**

$$FE_{Mch-1}^{Pb} = \frac{0,46}{0,38} = 1,21$$

$$FE_{Mch-1}^{Nd} = \frac{0,46}{0,48} = 0,96$$

$$FE_{Mch-1}^{Cr} = \frac{0,78}{0,64} = 1,22$$

$$FE_{Mch-1}^{Pb} = \frac{17,53}{1,36} = 12,89$$

## **ANEXO 3**

**Ataque Químico para Análises Isotópicas e  
Procedimentos Químicos para Separação Sr, Nd e Pb por Troca-Iônica.**

## **Preparação Química para Análises Isotópicas e Procedimentos Químicos para Separação de Sr, Nd e Pb por Troca- iônica**

Todos os reagentes utilizados nos diferentes ataques químicos foram purificados utilizando destiladores de sub-ebulição (sub-boiling).

### **3.1. Ataque para análise de estrôncio, neodímio e chumbo em material geológico.**

- A uma amostra de 100 a 200 mg, segundo seu conteúdo de Sr, adicionar 2 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado e 1 ml de HF, ambos ácidos purificados por destilação sub-boiling.
- Colocar no ultra-som durante 30 minutos.
- Colocar os copos na chapa; deixar em aquecimento lento até secura.
- Quando totalmente seca dissolver as amostras com HCl 6,2 N. Aquecer para facilitar a dissolução do resíduo.
- Evaporar a secura.
- Dissolver com 0,8 ml de HCl 2,5N.
- Transferir as amostras dissolvidas para tubos de centrifugação.
- Guardar em tubos de armazenagem e levar para a coluna.

### **3.2. Ataque de material ambiental para análise de Pb**

- A partir do procedimento básico para rochas exposto em 2.1 os ataques foram modificados conforme diferentes tipos de amostras.

### **3.2.1 Amostras de material particulado do Ar**

- Os filtros de teflon provenientes da coleta de amostras de material particulado dos amostradores dicotômicos têm uma borda de plástico que deve ser retirado antes do ataque, deixando somente a membrana de teflon.
- Colocar a membrana num copo de teflon e adicionar 4 ml de HNO<sub>3</sub>.
- Deixar agitando em ultra-som durante 30 min.
- Adicionar 1ml de HF concentrado. Agitar no ultra-som.
- Colocar os copos na chapa; deixar em aquecimento lento até secura.
- Quando totalmente seca dissolver as amostras com 2ml de HBr 0,6N.
- Aquecer (fechado) para facilitar a dissolução do resíduo.
- Separar as membranas e lavar duas vezes com 0,5 ml de HBr 0,6N.
- Transferir as amostras dissolvidas para tubos de centrífuga.
- Guardar em tubos de armazenagem e levar para depositar na coluna

### **3.2.2 Amostras de combustíveis**

- Colocar uma amostra de 2ml da amostra num copo de teflon e adicionar 2 ml de HNO<sub>3</sub>.
- Deixar o copo fechado agitando em ultra-som durante 30 min mais 24 horas de repouso.
- Separar mediante pipeta a parte nítrica. (observam-se três fases)
- Colocar os copos na chapa; deixar em aquecimento lento até secura.
- Quando totalmente seca dissolver as amostras com 2ml de HBr 0,6N.
- Aquecer (fechado) para facilitar a dissolução do resíduo.
- Transferir as amostras dissolvidas para tubos de centrifugação.
- Guardar em tubos de armazenagem e levar para depositar na coluna

### **3.3. Procedimentos Para Separação de Estrôncio.**

#### **3.3.1.Preparação das colunas**

- São preparadas colunas de quartzo de 0,5 cm de diâmetro e 20 cm de altura de resina catiônica AG50W-X8.
- Adicionar 30 ml de HCl 6.0 N para regeneração da resina
- Passar 10 ml de água sub-boiling.
- Condicionar a coluna com 10 ml de HCl 2,5N
- Passar 0,5 ml de água sub-boiling.

#### **3.3.2. Passagem de amostras pelas colunas-**

- Depositar cada amostra dissolvida em 0,8 ml de Cl 2,5N
- Lavar 2 vezes com 0,5 ml de HCl 2,5 N.
- Lavar com 0,5 ml de água sub-boiling .
- Colocar 11 ml de HCl 0,5N. Este volume depende da calibração das colunas. Desprezar
- Adicionar 5 ml de HCl 2,5N em cada coluna e coletar o Sr em copos de teflon com fundo arredondado.
- Devidamente identificados
- Colocar a evaporar os copinhos até reduzir uma gota.
- Transferir a gotinha às cápsulas de armazenagem. Devidamente identificadas;
- Evaporar a secura, e
- Levar para espectrometria de massa.

### **3.4. Procedimento Para Separação de Neodímio.**

#### **3.4.1.Preparação das colunas**

- São preparadas colunas de quartzo com 0,5 cm de diâmetro e 10 cm de altura aproximada.
- Adicionar 6 ml de Cl 6,0N
- Condicionar a coluna com 5 ml de HCl 0,26 N
- Passar 0,2 ml de água sub-boiling

#### **3.4.2. Passagem de amostras pelas colunas-**

- Depositar cada amostra dissolvida em 0,2 ml de HCl 0,26 N
- Lavar 3 vezes com 0,2 ml de HCl 0,26 N.
- Colocar 1,5 ml de HCl 0,26 N. Este volume depende da calibração das colunas. Desprezar
- Adicionar 3 ml de HCl 0,25 N em cada coluna e coletar o Nd em copos de teflon com fundo arredondado, devidamente identificados
- Colocar a evaporar até reduzir a uma gota.
- Transferir a gotinha à cápsulas de armazenagem, devidamente identificadas
- Evaporar à secura.
- Levar para espectrometria de massa.

### **3.5. Procedimento Para Separação de Pb.**

#### **3.5.1 Preparação da coluna**

- Trabalhar dentro da capela de fluxo laminar provida de filtro de carbono.
- Colocar a coluna no recipiente com  $\text{HNO}_3$  de Lavagem (7N).
- Transferir a coluna para o vaso de lavagem com  $\text{HCl}$  6N.
- Lavar a coluna água com sub-boiling. A medida que a água vai sendo escoada, adicionar sobre ela 0,3ml da resina de troca aniónica (AGW-1 x 8 , 200 a 400 mesh), sacudindo antes a bomba da resina para homogeneizar o seu conteúdo.
- A resina é lavada com 3ml de  $\text{HCl}$  6,0N.
- Passar 0,3 ml de água ultrapura.
- A coluna é condicionada com 0,3 ml de  $\text{HBr}$  0,6 N.

#### **3.5.2. Passagem de amostra pela coluna**

- Adicionar a amostra dissolvida em 2-3 ml de  $\text{HBr}$  0,6N.
- Lava com 0,3ml  $\text{HBr}$  0,6N por 3 vezes.
- Pb é eluído com 1,0 ml de  $\text{HCl}$  6,0N e recolhido em copos savillex de fundo arredondado previamente identificados.
- Evaporar.
- Submeter a amostra a uma segunda purificação.
- As soluções finais adicionar 1 gota de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,25 N.
- Evapora até obter uma gota e transferir a cápsula de armazenagem.
- Evaporar a secura.
- Levar para espectrometria de massa.

Análises Isotópicas de Pb. NBS-982 com Vg-Sector (UFRGS).

**ANEXO 4**

**Análises Isotópicas de Pb NBS-982 com VG-Sector (UFRGS) - Daly (10-14 a 10-13A para Pb-208)**

número	208Pb/204Pb	207Pb/204Pb	206Pb/204Pb	208Pb/206Pb	207Pb/206Pb	Obs.
1(2000)	37,156	17,321	37,049	1,00300	0,46741	10-13A
2(2000)	36,724	17,181	36,813	0,99736	0,46663	3.10-13A
1(2001)	36,973	17,256	36,904	1,00145	0,46737	3.10-14A
2(2001)	36,121	16,898	36,227	0,99705	0,46664	1.10-14A
3(2001)1	36,642	17,108	36,848	0,99917	0,46699	1.10-14A
3(2001)2	36,764	17,164	36,808	0,99862	0,46622	2.10-14A
média	36,730	17,155	36,775	0,99944	0,46688	
2 sigma	0,643	0,266	0,516	0,00428	0,00085	
NIST	36,744	17,159	36,738	1,00016	0,46707	

Erros das razões 208Pb/204Pb; 207Pb/204Pb; 206Pb/204Pb da ordem de 0.13%

Erros das razões 208Pb/206Pb; 207Pb/206Pb da ordem de 0.055 % e 0.040 %, respectivamente

**Análises Isotópicas de Pb NBS-981 com VG-Sector (UFRGS) - Daly (= 10-14A) e 30 razões**

número	208Pb/204Pb	207Pb/204Pb	206Pb/204Pb	208Pb/206Pb	207Pb/206Pb
1(2001)	36,605	15,378	16,879	2,1683	0,91109
2(2001)	36,514	15,383	16,887	2,1622	0,91076
3(2001)	36,819	15,506	16,984	2,1678	0,9132
4(2001)	37,039	15,553	16,952	2,1849	0,9169
5(2001)	36,967	15,565	16,99	2,1748	0,9157
6(2001)	36,562	15,411	16,884	2,1624	0,9121
média	36,751	15,466	16,929	2,1701	0,9161
2 sigma	0,406	0,157	0,055	0,0157	0,0058
NIST	36,721	15,491	16,937	2,1681	0,91464

Erros das razões 208Pb/204Pb; 207Pb/204Pb; 206Pb/204Pb da ordem de 0.17%

Erros das razões 208Pb/206Pb; 207Pb/206Pb da ordem de 0.050 %

Obs - Ante os altos erros das razões isotópicas e ausência de desvios sistemáticos e coerentes com os valores de NIST, tanto para o NBS-981 quanto para o NBS-982, não é possível, nem faz sentido, estimar um fator de correção por fracionamento. O fracionamento entre medidas com cintilador Daly e Faraday é mais facilmente observável quando se confronta as razões isotópicas obtidas por estes 2 detectores em amostras 0597D e 0597M

**Análises Isotópicas de Pb NBS-982 com VG-Sector (UFRGS) - Multicoletor e Pb-208 = 0.5V**

número	208Pb/204Pb	207Pb/204Pb	206Pb/204Pb	208Pb/206Pb	207Pb/206Pb	Obs.
1(2000)	36,492	17,071	36,609	0,99681	0,46632	-
2(2000)	36,693	17,126	36,638	0,99864	0,46677	-
4(2000)	36,67	17,11	36,593	0,99793	0,4666	-
5(2000)	36,713	17,113	36,603	0,99814	0,46665	-
6(2000)	36,652	17,097	36,558	0,99738	0,46646	-
7(2000)	36,595	17,105	36,655	0,99838	0,46668	-
8(2000)	36,556	10,094	36,641	0,99746	0,46653	-
1(2001)	36,617	17,112	36,670	0,99866	0,46669	-
2(2001)	36,663	17,105	36,580	0,99773	0,46652	-
3(2001)	36,632	17,084	36,525	0,99704	0,46635	-
média	36,628	17,102	36,607	0,99782	0,46656	
2 sigma	0,133	0,072	0,090	0,0130	0,0011	
s.d. (%)	0,19	0,09	0,12	0,065	0,024	
NIST	36,744	17,157	36,738	1,00016	0,46707	
2 sigma	0,050	0,025	0,037	0,036	0,020	
Fator/u.m.a	0,00079	0,00107	0,0018	0,00117	0,00101	

Fator multiplicador por u.m.a. = 1.00106 +/- 0.00007 (média ponderada com base nas razões 208Pb/206Pb e 207Pb/206Pb

Erros das razões 208Pb/204Pb; 207Pb/204Pb; 206Pb/204Pb da ordem de 0.013% em 30 razões

Erros das razões 208Pb/206Pb; 207Pb/206Pb da ordem de 0.003% e 0.002%, respectivamente

## Análises Isotópicas de Pb NBS-981 com VG-Sector (UFRGS) - Multicoletor (0.5 a 1.0 V para Pb-208) e 30 razões

número	208Pb/204Pb	207Pb/204Pb	206Pb/204Pb	208Pb/206Pb	207Pb/206Pb	Obs.
1(2001)	36,722	15,501	16,945	2,1672	0,91478	0.5 V (Faraday)
2(2001)	36,546	15,446	16,905	2,1618	0,9137	0.5 V (Faraday)
3(2001)A	36,550	15,444	16,902	2,1624	0,91379	0.5 V (Faraday)
5(2001)A	36,582	15,456	16,906	2,1638	0,91413	0.5 V (Faraday)
6(2001)A	36,549	15,442	16,898	2,1629	0,91385	0.5 V (Faraday)
3(2001)B	36,527	15,436	16,894	2,1622	0,91379	1.0 V (Faraday)
5(2001)B	36,629	15,471	16,923	2,1646	0,9142	1.0 V (Faraday)
6(2001)B	36,575	15,542	16,907	2,1633	0,91393	1.0 V (Faraday)
8(2001)	36,560	15,447	16,900	2,1632	0,91401	1.0 V (Faraday)
9(2001)A	36,601	15,459	16,912	2,1642	0,91406	0.5 V (Faraday)
9(2001)B	36,616	15,465	16,915	2,1648	0,91426	1.0 V (Faraday)
10(2001)A	36,536	15,440	16,898	2,1623	0,91370	0.5 V (Faraday)
10(2001)B	36,530	15,437	16,895	2,1622	0,91370	1.0 V (Faraday)
média	36,579	15,460	16,908	2,1635	0,91399	
2 sigma	0,10	0,060	0,028	0,0030	0,00061	
s.d. (%)	0,150	0,19	0,083	0,069	0,033	
NIST	36,721	15,491	16,937	2,1681	0,91464	
2 sigma	0,0036	0,015	0,011	0,0008	0,00033	
Fator/u.m.a	0,00097	0,00067	0,00086	0,00106	0,00071	

Fator multiplicador por u.m.a. =  $1.00079 \pm 0.00022$  (média ponderada com base nas razões 208Pb/206Pb e 208Pb/204Pb)

Erros das razões 208Pb/204Pb; 207Pb/204Pb; 206Pb/204Pb da ordem de 0.015%

Erros das razões 208Pb/206Pb; 207Pb/206Pb da ordem de 0.0027%

Os fatores multiplicativos para o fracionamento/u.m.a. com base nas das amostras de referência NBS (981 e 982) são:  $1.0079 \pm 0.00022$  e  $1.00109 \pm 0.00011$ , respectivamente. Os fatores são concordantes entre si dentro dos erros experimentais assumidos. Este fator multiplicativo ponderado, levando em conta os erros, é de  $1.00099 \pm 0.00010$ , ou seja, da ordem de 0.10%/u.m.a